

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 122, № 4

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

Б. В. Боярский. Общее представление решений эллиптической системы 2n уравнений на плоскости . . . . .	543
И. В. Гельман. О некоторых функциональных пространствах и их приложениях к вариационным задачам . . . . .	547
Б. Л. Рождественский. О задаче Коши для квазилинейных уравнений . . . .	551
С. Л. Соболев. О смешанных задачах для уравнений в частных производных с двумя независимыми переменными . . . . .	555
Сунь Хэ-шэн. Некоторые вопросы бесконечно малых изгибов поверхностей	559
А. Н. Тихонов и А. А. Самарский. Об однородных разностных схемах . . .	562
И. Шведов. Доказательство теоремы о гомеоморфизме полиэдров и точечных множеств . . . . .	566

#### МЕХАНИКА

В. В. Лавров. Природа масштабного эффекта у льда и прочность ледяного покрова . . . . .	570
---	-----

#### ФИЗИКА

М. С. Песин и И. Л. Фабелинский. Дисперсия скорости звука и распространение гиперзвука в жидкостях . . . . .	575
--	-----

#### ОКЕАНОЛОГИЯ

В. С. Короткевич. Распределение планктона индийского сектора Антарктики	578
---	-----

#### БИОФИЗИКА

Н. Л. Делоне. Чувствительность к рентгеновскому излучению микроспор <i>Gracilariopsis lemaneiformis</i> на разных фазах первого постмейотического митоза	582
Г. Д. Лебедева и С. Г. Синевид. Действие радиоактивного стронция на выживаемость и размножение <i>Daphnia magna</i> . . . . .	586
Г. Г. Тиняков и М. А. Арсеньева. Особенности воздействия ионизирующей радиации на ядерный аппарат половых клеток самцов обезьян . . . . .	589

Ю. А. Багаряцкий, Г. И. Носова и Т. В. Тагунова. Закономерности образования метастабильных фаз в сплавах на основе титана . . . . .	593
В. П. Федотов и А. М. Самарин. Растворимость азота в жидком железе и сплавах железа и кремния . . . . .	597
В. И. Шабалин. О разрыве в кривых усталости дуралюмина . . . . .	600

ХИМИЯ

Н. Б. Барановская, М. З. Захарова, А. И. Мизикин и А. А. Берлин. Каталитическое отверждение полидиметилсилоксана при комнатной температуре . . . . .	603
Б. Н. Долгов, Ю. И. Худобин и Н. П. Харитонов. Новый метод синтеза трис(триалкил(арил)силил)боратов . . . . .	607
В. В. Коршак, К. К. Мозгова и М. А. Школина. О получении привитых сополимеров полиамидов с винильными мономерами . . . . .	609
Ю. В. Морачевский и Е. Н. Егорова. О растворах кремневой кислоты в ацетоне . . . . .	612
А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая и Л. С. Исаева. Синтез ароматических металлоорганических соединений висмута через диазосоединения . . . . .	614
Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова и В. С. Этлис. Получение и свойства некоторых трихлортитаналкокси-соединений с вторичными и третичными алкильными группами . . . . .	618
Л. М. Розенберг, А. В. Топчиев, И. Б. Ушакова, И. С. Генех, Н. И. Ляшкевич, Е. М. Терентьева и П. А. Никитина. Исследование парафиновых углеводородов керосиновой фракции акташской нефти Ромашкинского месторождения . . . . .	621
Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский и Р. А. Караханов. О механизме реакции каталитического гидрогенолиза фуранового цикла . . . . .	625

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. С. Дьячковский, Н. Н. Бубнов и А. Е. Шиллов. Изучение кинетики рекомбинации трифенилметильных радикалов методом электронного парамагнитного резонанса . . . . .	629
Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик. Германиевый электрод с р—п-переходом . . . . .	632
И. Ю. Кожевников, О. В. Травин и Е. Н. Ярхо. Влияние $\text{CaF}_2$ на распределение фосфора между жидким железом и железисто-известковыми шлаками . . . . .	635
Н. В. Николаева-Федорович, Л. А. Фокина и О. А. Петрий. Влияние неорганических и органических катионов на восстановление аниона $\text{PtCl}_4^{2-}$ на ртутном капельном электроде . . . . .	639
В. С. Островский, Т. А. Амфитеатрова и Б. Я. Ямпольский. О влиянии окисных пленок и адсорбционно-активной среды на ползучесть медной проволоки . . . . .	643
В. П. Павлов и Г. В. Виноградов. Упруго-прочностные свойства пластичных дисперсных систем в связи с явлением тиксотропии . . . . .	646

БИОХИМИЯ

Г. А. Деборин, Г. Ф. Иващенко и М. И. Быстрова. Исследование комплексов яичного альбумина с каротином . . . . .	650
Н. Г. Доман и С. Г. Ваклинова. Влияние разных форм азота на состав меченых продуктов фотосинтеза у кукурузы и фасоли . . . . .	653
О. В. Казакова, В. Н. Орехович и В. О. Шпикитер. О природе связей, расщепляемых коллагеназой . . . . .	657
А. И. Опарин и К. Б. Серебровская. Действие рибонуклеазы, включенной в коацерватные капли . . . . .	661
А. А. Тустановский и Т. И. Иванова. О дезаминировании d-сарколизина в нормальных и опухолевых тканях . . . . .	665

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. А. Каргин, В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская и Е. Я. Яминская. К вопросу о механизме разрушения волокна . . . . .	668
А. М. Розен. Импульсный метод определения емкости насадки и исследование поведения жидкости в аппаратуре . . . . .	671
З. Н. Цилосани. О физико-химическом взаимодействии среды с затвердевшими цементным камнем, строительными растворами и бетонами . . . . .	674

ГЕОЛОГИЯ

Г. М. Власов и М. М. Василевский. Зональность измененных пород Среднего Камчатского хребта . . . . .	679
В. А. Горин. Генетические зоны нефтегазоносности Южной Каспийской впадины и происхождение нефти и газа . . . . .	683



	<i>Стр.</i>
<b>В. И. Драгунов.</b> Находка Sabellidites в синийских отложениях западного обрамления Тунгусской синеклизы . . . . .	685
<b>А. П. Шмотов.</b> К вопросу о взаимоотношении грейзенов и скарнов . . . . .	687
<b>МИНЕРАЛОГИЯ</b>	
<b>И. С. Делицин.</b> О пластической деформации кварцита . . . . .	691
<b>ПАЛЕОНТОЛОГИЯ</b>	
<b>В. П. Владимирович.</b> О находке остатков Neocalamites с сохранившимися стробилами . . . . .	695
<b>А. Б. Маслов.</b> О случае факультативного паразитизма у археоциат . . . . .	699
<b>В. Н. Шиманский.</b> О протоконхе бактриитоидей . . . . .	702
<b>ГИСТОЛОГИЯ</b>	
<b>А. И. Брауде.</b> О взаимоотношениях кровеносного и лимфатического русел в лимфатических узлах . . . . .	706
<b>С. Г. Кузькин.</b> О межнейрональных связях в ганглиях мочевого пузыря человека в период эмбриогенеза . . . . .	709
<b>ГЕНЕТИКА</b>	
<b>Н. П. Дубинин.</b> Количественная зависимость между дозой ионизирующих излучений и их опасностью для наследственности человека . . . . .	713
<b>В. С. Кирпичников.</b> Степень гетерогенности популяций сазана и гибридов сазана с карпом . . . . .	716
<b>ЭКОЛОГИЯ</b>	
<b>И. В. Стебаев.</b> Роль почвенных беспозвоночных в развитии микрофлоры почв Субарктики (на примере личинок Tipulidae, Diptera) . . . . .	720
<b>ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>	
<b>Э. Д. Мордухай-Болтовская.</b> Предварительные данные по питанию хищных клadoцер Leptodora Kindtii и Bythotrephes . . . . .	723
<b>ЗООЛОГИЯ</b>	
<b>В. В. Богачев.</b> Рыбы понтического моря . . . . .	727
<b>И. С. Даревский.</b> Естественный партеногенез у некоторых подвидов скальной ящерицы Lacerta saxicola Eversmann . . . . .	730
<b>МОРФОЛОГИЯ</b>	
<b>А. Г. Шаров.</b> О структуре конечностей и способе передвижения Monura и Thy-sanura (Insecta, Apterygota) . . . . .	733
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ</b>	
<b>Т. А. Беднякова и В. Н. Вереysкая.</b> Обеззараживающее действие высоких температур на зараженные пембиной (Nosema bombycis Naeg.) яйца тутового шелкопряда (Bombyx mori L.) на разных стадиях диапаузного цикла развития . . . . .	737
<b>ФИЗИОЛОГИЯ</b>	
<b>В. А. Евсеев.</b> К физиологическому анализу механизмов развития столбнячной интоксикации. . . . .	741

## CONTENTS

<i>MATHEMATICS</i>	<i>Pages</i>
<b>B. V. Boyarsky.</b> A general representation of the solutions of an elliptical system of $2n$ equations on a plane . . . . .	543
<b>I. V. Gelman.</b> Some functional spaces and their application to variation problems . . . . .	547
<b>B. L. Rozhdestvensky.</b> On Cauchy problem for quasilinear equations . . . . .	551
<b>S. L. Sobolev.</b> On mixed problems for partial differential equations with two independent variables . . . . .	555
<b>Sun Khe-shen.</b> Some problems bearing on infinitesimal flexures of surfaces . . . . .	559
	539

	<i>Pages</i>
A. N. Tikhonov and A. A. Samarsky. On homogeneous difference schemes . . .	562
I. Shvedov. A proof of the homeomorphism of polyhedra and point sets . . . .	566
 <i>MECHANICS</i>	
V. V. Lavrov. The nature of the scale effect in ice and the strength of the ice cover . . . . .	570
 <i>PHYSICS</i>	
M. S. Pesin and I. L. Fabelinsky. Sound velocity dispersion and hypersound propagation in liquids . . . . .	575
 <i>OCEANOLOGY</i>	
V. S. Korotkevich. The distribution of plankton in the Indian sector of the Antarctic . . . . .	578
 <i>BIOPHYSICS</i>	
N. L. Delaunay. The sensitivity to X-radiation of <i>Tradescantia paludosa</i> at different phases of the first postmeiotic mitosis . . . . .	582
G. D. Lebedeva and S. G. Sinevid. The effect of radioactive strontium upon survival and propagation in <i>Daphnia magna</i> . . . . .	586
G. G. Tiniakov and M. A. Arsenieva. The peculiarities of the effect of ionizing radiation upon the nuclear apparatus of sexual cells in the ape males . . . . .	589
 <i>TECHNICAL PHYSICS</i>	
Yu. A. Bagarjatskii, G. I. Nosova and T. V. Tagunova. Laws of formation of metastable phase in titanium alloys . . . . .	593
V. P. Fedotov and A. M. Samarin. Solubility of nitrogen in liquid iron and in iron-silicon melts . . . . .	597
V. I. Shabalin. On the discontinuity in duralumin fatigue curves . . . . .	600
 <i>CHEMISTRY</i>	
N. B. Baranovskaia, M. Z. Zakharova, A. I. Mizikin and A. A. Berlin. Catalytic solidification of polydimethylsiloxane at room temperature . . . . .	603
B. N. Dolgov, Yu. I. Khudobin and N. P. Kharitonov. A new method for the production of tris(tialkyl(aryl)silyl)borates . . . . .	607
V. V. Korshak, K. K. Mozgova and M. A. Shkolina. On the production of grafted copolymers of polyamides with vinyl monomers . . . . .	609
Yu. V. Morachevsky and E. N. Egorova. On acetone solutions of silicic acid . . . . .	612
A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya and L. S. Isaeva. The synthesis of aromatic organometallic compounds of bismuth via diasocompounds . . . . .	614
G. A. Razuvaev, L. M. Bobinova and V. S. Etlis. Production and properties of certain trichlorotitan-alkoxy compounds with secondary and tertiary alkyl groups . . . . .	618
L. M. Rosenberg, A. V. Topchiev, I. B. Ushakova, I. S. Genekh, N. I. Liashkevich, E. M. Terentjeva and P. A. Nikitina. An investigation of paraffins in a gasoline fraction of the Aktash oil from the Romashkin deposits . . . . .	621
N. I. Shuikin, I. F. Belsky and R. A. Karakhanov. On the mechanism of the catalytic hydrogenolysis of the furane cycle . . . . .	625
 <i>PHYSICAL CHEMISTRY</i>	
F. S. Diachkovsky, N. N. Bubnov and A. E. Shilov. An investigation of the recombination kinetics of triphenylmethyl radicals by the electron paramagnetic resonance method . . . . .	629
E. A. Efimov and I. G. Erusalimchik. Germanium electrode with p-n-structure . . . . .	632
I. Yu. Kozhevnikov, O. V. Travin and E. N. Iarkho. The effect of $\text{CaF}_2$ on the distribution of phosphorus among liquid iron and calcareous iron slags . . . . .	635
N. V. Nikolaeva-Fedorovich, L. A. Fokina and O. A. Petry. The influence of inorganic and organic cations upon the reduction of the $\text{PtCl}_4^{2-}$ anion on a mercury drop electrode . . . . .	639
V. S. Ostrovsky, T. A. Amfiteatrova and B. J. Iampolsky. The influence of oxide films and adsorption active medium on the creep of copper wire . . . . .	643
V. P. Pavlov and G. V. Vinogradov. Elastic and strength properties of plastic disperse systems with reference to thixotropy . . . . .	646



G. A. Deborin, G. F. Ivashchenko and M. I. Bystrova. A study of egg albumen and carotene complexes . . . . .	650
N. G. Doman and S. G. Vaklinova. The effects of different nitrogen forms on the composition of labelled photosynthetic products in maize and phaseolus . . . . .	653
O. V. Kazakova, V. N. Orekhovich and V. O. Spikiter. On the nature of the bonds subject to splitting by collagenase . . . . .	657
A. I. Oparin and K. B. Serebrovskaia. The effect of ribonuclease enclosed in coacervate drops . . . . .	661
A. A. Tustanovsky and T. I. Ivanova. Deamination of <i>d</i> -sarcolysin in normal and tumour-affected tissues . . . . .	665

## CHEMICAL TECHNOLOGY

V. A. Kargin, V. A. Berestnev, T. V. Gatovskaia and E. J. Iaminskaia. On the mechanism of fibre failure . . . . .	668
A. M. Rozen. The impulse method for determining the headpiece capacity and an investigation of the liquid behaviour in the apparatus . . . . .	671
Z. N. Tsilosani. On physico-chemical interaction of the surrounding medium with cement stone, mortar and concrete after their setting . . . . .	674

## GEOLOGY

G. M. Vlasov and M. M. Vasilevsky. The zonality of transformed rocks of the Middle Kamchatka mountain ridge . . . . .	679
V. A. Gorin. Genetic zones of oil and gas accumulation in the South Caspian depression, and the origin of oil and gas . . . . .	683
V. I. Dragunov. A found of Sabellidites in the Sinian deposits of the western bordering of the Tungus syncline . . . . .	685
A. P. Shmotov. On the relations existing between the greisens and the skarns . . . . .	687

## MINERALOGY

I. S. Delitzin. On the plastic deformation of quartzite . . . . .	691
---	-----

## PALEONTOLOGY

V. P. Vladimirovitch. On a found of Neocalamites remains jointly with preserved strobiles . . . . .	695
A. B. Maslov. On a case of facultative parasitism in Archaeocyathidae . . . . .	699
V. N. Shimansky. On the protokonch of Bactritoidea . . . . .	702

## HISTOLOGY

A. I. Braude. The relations of blood and lymph vessels in lymph nodes . . . . .	706
S. G. Kulkin. On interneuronic connections in bladder ganglia of man at the period of embryogenesis . . . . .	709

## GENETICS

N. P. Dubinin. Quantitative relationship between the dose of ionizing radiations and their possible harmful effect on heredity in man . . . . .	713
V. S. Kirpichnikov. On the degree of genetic variability within populations of carp and hybrids between wild and domesticated carp . . . . .	716

## ECOLOGY

I. V. Stebaev. The rôle of soil invertebrates in the development of microflora of subarctic soils (exemplified by Tipulidae (Diptera) larvae) . . . . .	720
---	-----

## HYDROBIOLOGY

E. D. Mordukhai-Boltovskaia. Preliminary data concerning the diet of the Cladocera Leptodora Kindtii and Bythotrephes . . . . .	723
---	-----

## ZOOLOGY

V. V. Bogachev. The fishes in the Pontian Sea . . . . .	727
I. S. Darevsky. Natural parthenogenesis in certain subspecies of <i>Lacerta saxicola</i> Eversmann . . . . .	730

## MORPHOLOGY

A. G. Sharov. On the structure of extremities and mode of locomotion in <i>Monura</i> and <i>Thysanura</i> (Insecta, Apterygota) . . . . .	733
	541

- T. A. Bedniakova and V. N. Vereiskaia.** The desinfective effect of high temperatures upon the eggs of *Bombyx mori* L. infected with *Nosema bombycis* Naeg. at different stages of the diapause development cycle . . . . . 737

## PHYSIOLOGY

- V. A. Evseiev.** A contribution to the physiological analysis of the development mechanisms of tetanus infection . . . . . 741

## ПОПРАВКИ

В статье Л. Г. Михайлова «Исследование одного типа двумерных интегральных уравнений», опубликованной в ДАН, т. 119, № 1, 1958 г.:

На стр. 29, строка 7 напечатано «выполняется условие», следует читать «встречается условие».

На стр. 29, строка снизу напечатано: «Теорема 6. Если  $K(z)$  непрерывна в точке  $z = 0$ », следует читать «Теорема 6. Если  $K(z)$  ограничена в точке  $z = 0$ ».

В моей статье, помещенной в ДАН, т. 120, № 2, 1958 г. (А. Д. Ляшко, «О сходимости методов типа Галеркина»), равенство  $\|\phi\| = 1$  следует постулировать и норму для пространства  $Y$  вводить так:  $\|y\| = \|x\|$ ,  $y = Ax$ ,  $x \in X$ .

А. Д. Ляшко



Б. В. БОЯРСКИЙ

# ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕШЕНИЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ 2n УРАВНЕНИЙ НА ПЛОСКОСТИ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 13 V 1958)

1. В настоящей работе рассматриваются системы уравнений первого порядка вида

$$u_x = \tilde{A}u_y + \tilde{B}u + f, \quad (*)$$

где  $u$  — неизвестный  $2n$ -компонентный действительный вектор;  $\tilde{A}$  и  $\tilde{B}$  — квадратные матрицы порядка  $2n$ ,  $f$  — действительный вектор, заданные в некоторой плоской области  $T$  переменного  $z = x + iy$ . Эллиптичность системы (\*) означает, что в каждой точке области  $T$  уравнение  $\det(\tilde{A} - \lambda E) = 0$  не имеет действительных корней <sup>(1)</sup>. Систему (\*) мы будем рассматривать в следующей комплексной канонической форме:

$$w_z - Qw_z = Aw + [B\bar{w}] + F, \quad (1)$$

где  $w(z)$  —  $n$ -компонентный комплексный неизвестный вектор;  $A$  и  $B$  — комплексные квадратные матрицы порядка  $n$ ;  $F$  — комплексный вектор;  $Q$  — квазидиагональная матрица вида  $Q = \{Q_1, Q_2, \dots, Q_p\}$ , где  $Q_i = \{q_{lk, i}\}$  — квадратные матрицы,  $q_{lk, i} = 0$  для  $k > l$ ,  $q_{ll, i} = q_i$  и  $q_{lk, i} = \beta_i^{l-k}$  для  $k < l$ ,  $q_i$  и  $\beta_i$  — комплексные функции, определенные в  $T$ .

(1) есть комплексная запись канонической формы системы (\*) в действительной области <sup>(1, 4, 5)</sup>. Если  $T$  односвязна, элементарные делители матрицы  $\tilde{A} - \lambda E$  сохраняют кратность в  $T$ , ранг каждой из матриц  $\tilde{A} - \lambda_i E$ , где  $\det(\tilde{A} - \lambda_i E) = 0$ , постоянен в  $T$  и, кроме того, матрица  $\tilde{A}$  непрерывно дифференцируема в  $T$ , то систему (\*) можно привести к виду (1) во всей области  $T$  <sup>(1, 4)</sup>.

В силу эллиптичности будет  $|q_i| < 1$  в  $T$ . Если систему (\*) предположить равномерно эллиптической, т. е.  $|\operatorname{Im} \lambda_i| \geq \tilde{\lambda} > 0$  и  $|\lambda_i| \leq M$  ( $\tilde{\lambda}$  и  $M$  — положительные константы), коль скоро  $\det(\tilde{A} - \lambda_i E) = 0$ , то будет  $|q_i| \leq q_0 < 1$ ,  $i = 1, \dots, p$ ,  $q_0 = \text{const}$ ; тогда можно показать, что в (1) без ограничения общности можно считать  $|\beta_i| < \beta_0$ ,  $i = 1, \dots, p$ , где  $\beta_0$  — наперед заданное, произвольно малое положительное число; при достаточно малом  $\beta_0$  будет

$$\max_i \sum_k |q_{ik}| \leq q'_0 < 1, \quad q'_0 = \text{const}. \quad (2)$$

В дальнейшем мы будем рассматривать системы вида (1) при следующих предположениях: 1) матрицы  $A$ ,  $B$  и  $Q$  заданы на всей плоскости, причем  $A = B = Q \equiv 0$  вне некоторого достаточно большого круга  $K$ ; 2)  $Q$  обладает (обобщенными) производными  $Q_z$  и  $Q_{\bar{z}} \in L_p(K)$ ,  $p > 2$ ;  $A$  и  $B$  измеримы и ограничены для  $z \in K$ . Заметим, что, используя

неравенство (2), ряд задач для системы (1) можно решить при  $A, B \subset L_p(K)$  и любом измеримом  $Q$ , удовлетворяющем (2).

В работе строится теория систем (1), параллельная теории И. Н. Векуа <sup>(2)</sup>, который изучил случай  $n = 1$  и  $Q \equiv 0$ . Случай  $n > 1$  отличается от случая  $n = 1$  по ряду пунктов; все они связаны с несправедливостью в общем случае теоремы Лиувилля для систем (1) ( $n > 1$ ).

Регулярным решением системы (1) называем вектор  $\omega(z)$ , обладающий обобщенными производными  $\omega_z, \omega_{\bar{z}} \in L_p, p \geq 2$ , удовлетворяющими уравнению (1) почти всюду. Строится пример системы (1), которая обладает регулярным на всей плоскости решением, исчезающим на бесконечности и не равным нулю тождественно. Однако в ряде случаев теорема Лиувилля для систем (1) остается справедливой. Это имеет место, например, в том случае, когда  $Q, A, B$  постоянны внутри  $K$  и равны нулю вне  $K$ .

## 2. Решения системы

$$\Phi_{\bar{z}} - Q\Phi_z = 0 \quad (3)$$

будем называть  $Q$ -голоморфными векторами. Теория  $Q$ -голоморфного вектора полностью аналогична теории голоморфного вектора. При более сильных предположениях, чем у нас, ряд теорем этой теории имеется в работе Даггиса <sup>(4)</sup>. Для  $Q$ -голоморфного вектора справедлива обобщенная теорема Лиувилля.

**Теорема 1.** *Существует матрица  $V(z, t)$ , определенная для всех  $z$  и  $t$  и обладающая следующими свойствами:*

- 1)  $V'_z - (Q'V)_z = 0$ ;
- 2)  $V_t - QV_t = 0$  для  $z \neq t$ ;
- 3)  $\lim_{t \rightarrow \infty} tV(z, t) = \tilde{V}(z)$ ;  $\det \tilde{V}(z) \neq 0$  ни для одного  $z$ , включая  $z = \infty$ ;
- 4)  $\lim_{z \rightarrow \infty} zV(z, t) = E$  для всех  $t$ ;
- 5)  $\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{|z-t|=\delta} V(t, z)(dt + Q\bar{d}t)\omega(t) = -2\pi i\omega(z)$  для любого конечного  $z$  и для любого непрерывного вектора  $\omega(z)$ .

Условия 1), 2), 3), 4), 5) определяют матрицу  $V(z, t)$  единственным образом.

Для матрицы  $V(z, t)$  можно указать следующее выражение: обозначим через  $\zeta(z)$  решение уравнения (3) вида  $\zeta(z) = zE - \frac{1}{\pi} \iint_K \frac{\omega(t)}{t-z} dK_t$ . Используя (2), нетрудно показать, что  $\zeta(z)$  существует и единственна. Далее, при  $z \neq t$  существует матрица  $(\zeta(t) - \zeta(z))^{-1}$ . Для определения  $V(z, t)$  полагаем  $V(z, t) = -(\zeta(t) - \zeta(z))^{-1}\zeta_z(z)$ . Матрицу  $V(z, t)$  естественно назвать ядром Коши уравнения (3). Через  $\hat{V}(z, t)$  обозначим ядро Коши системы  $-\varphi_z + (Q'\varphi)_z = 0$ , сопряженной с (3). Ядра  $V$  и  $\hat{V}$  связаны соотношением  $\hat{V}(z, t) = -V'(t, z)$ . Матрица  $V(z, t)$  играет роль матрицы  $(t-z)^{-1}E$  в теории голоморфного вектора.

Для любого вектора  $\omega(z)$ , непрерывного в плоской области  $T$ , ограниченной кусочно-гладким контуром  $L = L_0 + L_1 + \dots + L_m$  и принадлежащего классу Соболева  $W_1^p(T)$ ,  $p > 1$ , имеет место следующее обобщение разложения Помпею <sup>(2, 3)</sup>, важного в теории И. Н. Векуа <sup>(2)</sup>:

$$W(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_L V(t, z)(dt + Q\bar{d}t)\omega(t) - \frac{1}{\pi} \iint_T V(t, z)\omega(t) dT_t, \quad (4)$$

где  $\omega(z) = \omega_z - Q\omega_{\bar{z}}$ .



Через  $\overset{0}{V}(z)$  обозначим матричное решение уравнения

$$\overset{0}{V}'_z - (Q'\overset{0}{V})_z = 0 \quad \text{вида} \quad \overset{0}{V}(z) = E - \frac{1}{\pi} \iint_K \frac{\omega(t)}{t-z} dK_t.$$

Такое решение всегда существует. При его помощи можно определить  $Q$ -производную  $\partial_z^Q \omega$  и  $Q$ -интеграл  $(Q) \int \omega$  вектора  $\omega(z)$  формулами

$$\partial_z^Q \omega = \overset{0}{V}^{-1} \omega_z, \quad (Q) \int \omega = \int_{z_0}^z \overset{0}{V}(z) (dz + Q d\bar{z}) \omega(z).$$

Нетрудно убедиться, что  $Q$ -производная и  $Q$ -интеграл  $Q$ -голоморфного вектора есть опять  $Q$ -голоморфный вектор <sup>(4)</sup>. Следующая лемма важна для применений к граничным задачам:

**Лемма 1.** Любой  $Q$ -голоморфный вектор  $\omega(z)$ , непрерывный по Гельдеру в замкнутой области  $T+L$  ( $L$  — гладкий контур), допускает представление

$$\omega(z) = \frac{1}{\pi i} \int_L V(t, z) (\bar{dt} + Q d\bar{t}) \mu(t) + iC,$$

где  $\mu(t)$  — действительный, непрерывный по Гельдеру вектор и  $C$  — действительный постоянный вектор; вектор  $C$  определяется однозначно вектором  $\omega(z)$ ; вектор  $\mu(t)$  определяется с точностью до слагаемого, постоянного на каждом из контуров  $L_j$ ,  $j \geq 1$ , ограничивающих область  $T$  и расположенных внутри контура  $L_0$ .

3. Формула (4) позволяет связать с системой (1) следующую систему интегральных уравнений типа Фредгольма:

$$\omega(z) + \frac{1}{\pi} \iint_K V(t, z) (A\omega + B\bar{\omega}) dK_t = \Phi(z). \quad (5)$$

Уравнение (5) эквивалентно системе (1), если  $\Phi$  есть  $Q$ -голоморфный вектор. Если  $\omega(z)$  задан, что соответствующее  $\Phi(z)$  находится по формуле  $\Phi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_L V(t, z) (dt + Q d\bar{t}) \omega(t)$ . При  $n=1$  и  $Q \equiv 0$  система (5)

переходит в систему интегральных уравнений, положенную И. Н. Векуа в основу его теории <sup>(2)</sup>. Как следует из примера п. 1, однородное уравнение (5) может допускать при  $n > 1$  конечное число нетривиальных решений  $\omega_k(z)$ ,  $k=1, 2, \dots, N$ . Поэтому неоднородное уравнение (5) разрешимо лишь при выполнении конечного числа равенств вида  $\text{Re} \iint_K \Phi \bar{v}_j dK = 0$ ,  $j=1, 2, \dots, N$ , где  $v_j$  — решения однородной системы

интегральных уравнений, сопряженной с (5) относительно скалярного произведения  $[\Phi, v] = \text{Re} \iint_K (\Phi, \bar{v}) dK$ ,  $(\Phi, \psi) = \sum_{i=1}^n \Phi_i \bar{\psi}_i$ . Через  $\phi_k(z)$ ,  $k=1, 2, \dots, N$ , будем обозначать всюду регулярные исчезающие на бесконечности нетривиальные решения системы дифференциальных уравнений, сопряженной с системой (1):  $\psi_z - (Q'\psi)_z + A'\psi + B'\bar{\psi} = 0$ .

**Теорема 2.** Любое решение уравнения (1), ограниченное в области  $T$ , представимо в виде

$$\omega(z) = \Phi(z) + \iint_T \Gamma_1(z, t) \overline{\Phi(t)} dT_t + \iint_T \Gamma_2(z, t) \overline{\Phi(t)} dT_t + \sum_{k=1}^N c_k \omega_k(z), \quad (6)$$

где  $\Phi(z)$  —  $Q$ -голоморфный вектор;  $\Gamma_1(z, t)$ ,  $\Gamma_2(z, t)$  — матрицы, зависящие лишь от области  $T$  и коэффициентов уравнения (1);  $c_k$  — действительные постоянные ( $c_k = [\omega, \omega_k]$ ). Вектор  $\Phi(z)$  представления (6) удовлетворяет условиям

$$\operatorname{Im} \int_L (\Phi, (dt + Q\bar{a}t) \phi_k) = 0, \quad k = 1, \dots, N. \quad (7)$$

Наоборот, если  $\Phi(z)$  ограниченный  $Q$ -голоморфный вектор, удовлетворяющий условиям (7), то формула (6) дает решение уравнения (1).

Кроме ядер  $\Gamma_1(z, t)$  и  $\Gamma_2(z, t)$ , рассматриваются еще ядра

$$\Omega_1(z, t) = V(t, z) + \iint_K \Gamma_1(z, \sigma) V(t, \sigma) dK_\sigma,$$

$$\Omega_2(z, t) = \iint_K \Gamma_2(z, \sigma) \overline{V(t, \sigma)} dK_\sigma.$$

Ядра  $\Omega_1(z, t)$  и  $\Omega_2(z, t)$ , а также  $\Gamma_1(z, t)$  и  $\Gamma_2(z, t)$  естественным образом продолжаются на всю плоскость по обоим переменным  $z$  и  $t$ . Они исчезают на бесконечности. Для ядер  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  выводится ряд интегральных и дифференциальных соотношений, аналогичных соотношениям (5.17), (5.18), (5.19), (5.24) и (5.25) работы (2). При помощи ядер  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  записывается формула Коши для системы (1).

Теорема 3. Для того чтобы вектор  $w(t)$ , заданный на  $L$  и непрерывный по Гельдеру на  $L$ , был граничным значением регулярного решения системы (1) в области  $T$ , непрерывного по Гельдеру в  $T + L$ , необходимо и достаточно, чтобы:

$$1) \operatorname{Im} \int_L ((dt + Q\bar{a}t) w(t), \phi_k(t)) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N.$$

$$2) \frac{1}{2\pi i} \int_L [\Omega_1(z, t)(dt + Q\bar{a}t)w(t) - \Omega_2(z, t)(\bar{d}t + \bar{Q}d\bar{t})\bar{w}(t)] + \sum_{k=1}^N c_k w_k(z) = 0 \text{ для}$$

любой точки  $z \in T + L$  и некоторых действительных постоянных  $c_1, c_2, \dots, c_N$ .

Если дополнение области  $T = T^+$  обозначить через  $T^-$ , то при помощи ядер  $\Omega_1(z, t)$  и  $\Omega_2(z, t)$  можно рассматривать интеграл типа Коши для системы (1), написать обычные формулы Племелья и, в частности, дать решение следующей задачи:

Найти кусочно-регулярное решение системы (1) по условиям]

$$w^+(t) - w^-(t) = \mu(t) \text{ на } L, \quad w(\infty) = 0. \quad (8)$$

Теорема 4. Для разрешимости задачи [(8) необходимо и достаточно, чтобы

$$\operatorname{Im} \int_L (\phi_k, (dt + Q\bar{a}t) \mu(t)) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (9)$$

Пользуясь приведенными представлениями, можно перенести на решение системы (1) ряд других положений теорий И. Н. Векуа. Эти результаты находят применение в теории граничных задач для системы (1).

Поступило  
11 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Г. Петровский, Лекции по уравнениям в частных производных, М. — Л., 1953. <sup>2</sup> И. Н. Векуа, Матем. сборн., 31 (73), № 2 (1952). <sup>3</sup> И. Н. Векуа, ДАН, 89, № 5 (1953). <sup>4</sup> A. Douglis, Comm. Pure and Appl. Math., 6, 259 (1953). <sup>5</sup> Б. В. Боярский, Тр. конф. по теории функций комплексного переменного, М., 1958.



И. В. ГЕЛЬМАН

# О НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ И ИХ ПРИЛОЖЕНИЯХ К ВАРИАЦИОННЫМ ЗАДАЧАМ

(Представлено академиком И. В. Смирновым 5 V 1958)

В настоящей заметке теоремы вложения С. Л. Соболева <sup>(1)</sup> распространяются на случай пространств функций,  $l$ -е обобщенные производные которых принадлежат некоторому пространству Орлича.

1. Пусть  $M(u)$  и  $N(v)$  — две взаимно дополнительные  $[N'$ -функции;  $L_M(\Omega)$  и  $L_M^*(\Omega)$  — класс и пространство Орлича, порождаемые функцией  $M(u)$ ;  $E_M(\Omega)$  — замыкание множества ограниченных функций в метрике  $\| \cdot \|_M$  ( $\Omega$  —  $n$ -мерная ограниченная область) <sup>(2)</sup>.

Скажем, что функция  $u(x)$  ( $x \in \Omega$ ) принадлежит классу  $F_M^{(l)}$ , если все ее обобщенные производные  $l$ -го порядка (в смысле С. Л. Соболева) существуют и принадлежат пространству  $L_M^*(\Omega)$ . Пусть  $S^{(l)}$  — множество полиномов степени не выше  $(l-1)$ -й;  $\Phi_M^{(l)}$  — совокупность классов вычетов множества  $F_M^{(l)}$  по множеству  $S^{(l)}$ . Если  $\Pi$  — проекционный оператор ( $\Pi^2 u = \Pi u$ ) из  $F_M^{(l)}$  на  $S^{(l)}$ , то

$$u = \Pi u + u^*, \quad \Pi u \in S^{(l)}, \quad u^* \in \Phi_M^{(l)} \quad (u \in F_M^{(l)}). \quad (1)$$

Положим  $D^{(l)}(u) = \sum_{i_1, \dots, i_n} |\partial^{l_1} u / \partial x_{i_1} \dots \partial x_{i_n}|$  и пусть  $\Pi u = \sum_{\sum \alpha_i \leq l-1} a_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} x_1^{\alpha_1} \dots x_n^{\alpha_n}$ . Тем же символом  $F_M^{(l)}$  обозначим пространство функций класса  $F_M^{(l)}$ , нормы которых определим равенством

$$\|u\|_{F_M^{(l)}} = \sum_{\sum \alpha_i \leq l-1} |a_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}| + \|D^{(l)}u\|_M. \quad (2)$$

Пусть область  $\Omega$  звездна относительно шара  $K$ ;  $\omega^{(s)}$  — многообразие  $s$  измерений из  $\Omega$  ( $s \leq n$ ; при  $s = n$  считаем  $\omega^{(s)} = \Omega$ ), которое преобразованием координат, вносящим лишь конечное искажение расстояний, может быть переведено в плоское. Пусть  $P(x_1, \dots, x_n) \in \Omega$ ,  $Q(y_1, \dots, y_s) \in \omega^{(s)}$ ,  $\rho_1 = \left( \sum_{i=1}^s y_i^2 \right)^{1/2}$ ,  $\rho_2 = \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right)^{1/2}$ ,  $\rho_3 = \left( \sum_{i=s+1}^n x_i^2 \right)^{1/2}$ .

Е. П. Калугиной <sup>(3)</sup> принадлежат следующие теоремы вложения:

Теорема 1. Если  $u(x) \in F_M^{(l)}$  и  $\int N[\rho_2^{l-n-k}] dx_1 \dots dx_n < \infty$ , то  $u(x)$  имеет непрерывные производные вплоть до  $k$ -го порядка ( $0 \leq k < l$ ).

Теорема 2. Пусть  $0 \leq k < l$ ,  $s > n - l + k$  и  $0 < k_1 < n - l + k$ ,  $\delta > 0$ , так что  $\int N[\rho_2^{l-n-k+k_1}] dx_1 \dots dx_n < \infty$ ,  $\int M_1[\rho_1^{-k_1-\delta}] dy_1 \dots dy_s < \infty$  ( $M_1(u)$  — некоторая  $N'$ -функция). Если  $u(x) \in F_M^{(l)}$ , то  $u(x) \in F_{M_1}^{(k)}(\omega^{(s)})$ .

Теорема 2'. Пусть  $0 \leq k < l$ ,  $s > n - l + k$ . Если функции  $u(x) \in F_M^{(l)}$ , то все ее производные  $k$ -го порядка принадлежат пространству  $L_M^*(\omega^{(s)})$ .

Проводя оценки, аналогичные оценкам В. П. Ильина <sup>(4)</sup>, распространяем теорему 2 на случай многообразий меньшей, чем  $n - l + k$  размерности.

Теорема 3. Пусть  $0 \leq k < l$ ,  $\delta > 0$ ,  $k_1 > 0$ ,  $k_2 > 0$ ,  $s > k_1 + k_2$ , причем  $k_1 + k_2 \leq n - l + k$  (знак равенства возможен лишь при  $s = n$ ), так что

$$\int N [\rho_3^{l-n-k+k_1+k_2}] dx_{s+1} \dots dx_n < \infty, \quad \int N [\rho_1^{-k_2}] dy_1 \dots dy_s < \infty, \\ N(V) > |V|^{(n-s)/(n-l+k-k_1-k_2)-\delta(n-s)/2k_2(n-l+k-k_1-k_2)}, \quad \int M_1 [\rho_1^{-k_1\delta}] dy_1 \dots dy_s < \infty.$$

Если  $u(x) \in F_M^{(l)}$ , то  $u(x) \in F_{M_1}^{(k)}(\omega^{(s)})$ .

Замечание. Нетрудно доказать, что в условиях теорем 2 и 3  $k$ -е производные функции  $u(x)$  принадлежат пространству  $E_{M_1}(\omega^{(s)})$  ( $E_M(\omega^{(s)})$  в условиях теоремы 2').

Теорема 4. Оператор вложения ограничен:

$$\|\partial^k u / \partial x_1^{k_1} \dots \partial x_n^{k_n}\| \leq a \|U\|_{F_M^{(l)}} \quad (3)$$

( $a > 0$  — постоянная; в левой части неравенства (3) норма взята в пространстве  $C$ ,  $L_{M_1}^*(\omega^{(s)})$  или  $L_M^*(\omega^{(s)})$ ).

Теорема 5. Если  $u_m(x) \in F_M^{(l)}$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) и старшие производные  $\{\partial^l u_m / \partial x_1^{l_1} \dots \partial x_n^{l_n}\}$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) сходятся (о)-слабо при  $m \rightarrow \infty$ , то младшие производные сходятся по норме тех пространств, в которых они содержатся по теоремам 1—3.

При доказательстве этой теоремы мы пользуемся одной теоремой Я. Б. Рутцкого <sup>(5)</sup> о полной непрерывности интегральных операторов, действующих в пространствах Орлича.

Теоремы 1—5 полностью обобщают теоремы вложения С. Л. Соболева <sup>(1)</sup>, стр. 78) и теоремы о полной непрерывности оператора вложения для пространств  $W_\alpha^{(l)}$  <sup>(1)</sup>, стр. 91, 94). С их помощью доказывается:

Теорема 6. Пусть  $\{h_{\alpha_1}, \dots, \alpha_n\}$  ( $\sum \alpha_i \leq l - 1$ ) — некоторая система дистрибутивных функционалов, ограниченных в  $C$  или в  $L_{M_1}^*(\omega^{(s)})$  (в зависимости от того, в каком из этих пространств находится область значений оператора вложения) и для каждого многочлена степени не выше  $(l - 1)$ -й хотя бы один из них отличен от нуля. Тогда норма

$$\|u\|_{F_M^{(l)}} = \sum_{\sum \alpha_i \leq l-1} |h_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} u| + \|D^{(l)} u\|_M \quad (4)$$

эквивалентна норме (2).

2. Теорема 7. Пусть подынтегральная функция в интеграле  $j(u, p) = \int_{\Omega} f(x_1, \dots, x_n; u_1(x), \dots, u_m(x); p_1(x), \dots, p_k(x)) d\Omega$  обладает следующими свойствами:

- 1)  $f(x, u, p) \geq 0$  при всех  $x \in \Omega$  и произвольных  $u, p$ .
- 2)  $f$  непрерывна вместе с частными производными  $f_{p_s} = \partial f / \partial p_s$  ( $s = 1, 2, \dots, k$ ) всюду, где она определена.
- 3) Функция

$$\mathcal{E}(x, u, p, \bar{p}) = f(x, u, p) - f(x, u, \bar{p}) - \sum_{s=1}^k (p_s - \bar{p}_s) f_{p_s}(x, u, \bar{p}) \geq 0$$

всюду, где она определена.



Тогда, если  $u_r^{(i)}(x) \xrightarrow{i \rightarrow \infty} u_r^{(0)}(x)$  ( $r = 1, 2, \dots, m$ ) по норме пространства  $L_M^*$ , а  $p_s^{(i)}(x) \xrightarrow{i \rightarrow \infty} p_s^{(0)}(x)$  ( $s = 1, 2, \dots, k$ ) (о)-слабо, то

$$\lim_{i \rightarrow \infty} j(u^{(i)}, p^{(i)}) \geq j(u^{(0)}, p^{(0)}).$$

(Если  $j(u^{(0)}, p^{(0)}) = \infty$ , то  $\lim_{i \rightarrow \infty} j(u^{(i)}, p^{(i)}) = \infty$ .)

Эта теорема в случае, когда  $M(u) = |u|^\alpha / \alpha$  ( $\alpha > 1$ ), доказана В. И. Казимировым<sup>(6)</sup>. Перенесение доказательства на общий случай не встречает принципиальных затруднений.

Пусть  $\Gamma$  — граница области  $\Omega$  и размерность  $\Gamma$  удовлетворяет условиям теорем вложения. В интеграле

$$j(u) = \int_{\Omega} \dot{f}(x_1, \dots, x_n; u_1(x), \dots, u_R(x); \dots \dots \dots \frac{\partial^k u_i}{\partial x_1^{k_1} \dots \partial x_n^{k_n}} \dots; \dots \frac{\partial^l u_i}{\partial x_1^{l_1} \dots \partial x_n^{l_n}} \dots) d\Omega \quad (5)$$

подынтегральную функцию подчиним условию

$$f \geq c_1 M(D^{(l)}u) \quad (c_1 > 0 \text{ — постоянная, } D^{(l)}u = \sum_{i=1}^R D^{(l)}u_i) \quad (6)$$

при любых  $x \in \Omega$  и произвольных  $D^{(k)}u$  ( $k = 0, 1, \dots, l-1$ ). Тогда, если  $j(u) < +\infty$ , то  $u \in F_M^{(l)}$  ( $F_M^{(l)}$  — пространство вектор-функций  $u = (u_1(x), \dots, u_R(x))$ ,  $u_i \in F_M^{(l)}$ ). Скажем, что вектор-функция  $u$  принадлежит классу  $\Phi$  допустимых функций, если  $j(u) < +\infty$  и

$$\left. \frac{\partial^k u_i}{\partial x_1^{k_1} \dots \partial x_n^{k_n}} \right|_{\Gamma} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, R; k = 0, 1, \dots, l-1). \quad (7)$$

В классе  $\Phi$  введем норму по способу (4), взяв

$$h_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} u = \int_{\Gamma} \frac{\partial^\alpha u}{\partial x_1^{\alpha_1} \dots \partial x_n^{\alpha_n}} dx \quad (\alpha = 0, 1, \dots, l-1; \sum \alpha_i = \alpha). \quad (8)$$

**Теорема 8.** Пусть подынтегральная функция  $f$  в интеграле (5) удовлетворяет условию (6) и условиям 2), 3) теоремы 7 (в качестве функций  $p_s(x)$  берутся старшие производные вектор-функции  $u$ ). Тогда существует вектор-функция  $u_0 \in \Phi$  такая, что

$$j(u_0) = \inf_{u \in \Phi} j(u).$$

При этом некоторая минимизирующая последовательность сходится к  $u_0$  (о)-слабо в  $F_M^{(l)}$ , т. е. старшие производные этой последовательности сходятся (о)-слабо в пространстве  $L_M^*$ . Решение рассматриваемой задачи единственно, если

$$\sum_{i,k=1}^R \sum_{r,s=0}^l \frac{\partial^2 f}{\partial u_{r_1, \dots, r_n}^{i,r} \partial u_{s_1, \dots, s_n}^{k,s}} t_{r_1, \dots, r_n}^{i,r} t_{s_1, \dots, s_n}^{k,s} > 0 \quad \left( \sum |t_{\beta_1, \dots, \beta_n}^{\alpha, \beta}|^2 > 0 \right). \quad (9)$$

Любая минимизирующая последовательность сходится в этом случае к  $u_0$  (о)-слабо в  $F_M^{(I)}$ .

Автор глубоко признателен проф. С. Г. Михлину, который предложил ему тему этой работы и руководил ее выполнением.

Ленинградский государственный  
педагогический институт  
им. А. И. Герцена

Поступило  
30 X 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Л. С о б о л е в, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. <sup>2</sup> М. А. К р а с н о с е л ь с к и й, Я. Б. Р у т и ц к и й, Тр. семинара по функциональному анализу Воронежск. гос. унив., в. 1 (1956). <sup>3</sup> Е. П. К а л у г и н а, Выпуклые функциональные многообразия, Диссертация, Л., 1952. <sup>4</sup> В. П. И л ь и н, ДАН, 96, № 5 (1954). <sup>5</sup> Я. Б. Р у т и ц к и й, Усп. матем. наук, 11, в. 2 (1956). <sup>6</sup> В. И. К а з и м и р о в, Усп. матем. наук, 11, в. 3 (1956).

---

#### ПОПРАВКА

В моей статье, опубликованной в ДАН, т. 120, № 3, 1958 г. (И. В. Гельман «Об одном нелинейном операторе») в списке литературы следует читать: <sup>3</sup> И. В. Гельман, ДАН, 122, № 4 (1958).

И. В. Гельман



Б. Л. РОЖДЕСТВЕНСКИЙ

# О ЗАДАЧЕ КОШИ ДЛЯ КВАЗИЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 28 V 1958)

Для рассмотрения разрывных решений консервативных систем квазилинейных уравнений <sup>(1)</sup> вводится понятие обобщенного решения. Обобщенным решением задачи Коши для системы уравнений

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial \Phi_i(u_1, u_2, \dots, u_n, t, x)}{\partial x} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

называют такие функции  $u_i(t, x)$ , которые принимают заданные значения на начальной прямой  $t = 0$  и удовлетворяют интегральным соотношениям:

$$\oint_C u_i(t, x) dx - \Phi_i(u, t, x) dt = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (2)$$

где  $u = \{u_1(t, x); u_2(t, x); \dots; u_n(t, x)\}$ ;  $C$  — любой кусочно-гладкий замкнутый контур, целиком лежащий в области  $t \geq 0$ .

Известно, что условия (2) не гарантируют, вообще говоря, единственности обобщенного решения задачи Коши для системы (1). Поэтому от обобщенного решения системы уравнений (1) требуют, чтобы оно удовлетворяло некоторым дополнительным условиям. В случае одного квазилинейного уравнения эти условия сформулированы в работе <sup>(2)</sup>, в случае  $n$  уравнений — в работе <sup>(3)</sup>.

Вопросу единственности обобщенного решения задачи Коши для одного квазилинейного уравнения посвящены работы <sup>(2, 4)</sup>. Для некоторых частных случаев системы квазилинейных уравнений вида (1) этот вопрос рассматривался в работах <sup>(5, 6)</sup>.

Здесь мы укажем на метод, позволяющий свести вопрос о единственности обобщенного (разрывного) решения задачи Коши для системы квазилинейных уравнений (1) к вопросу о единственности непрерывного решения задачи Коши для некоторой системы нелинейных уравнений. Такая редукция позволяет доказать теорему единственности решения для системы квазилинейных уравнений. В данной заметке мы проиллюстрируем этот метод на примере доказательства единственности обобщенного решения задачи Коши для одного квазилинейного уравнения.

1. Предположим, что функции  $\Phi_i(u, t, x)$  ограничены, непрерывны и непрерывно дифференцируемы по всем своим аргументам в рассматриваемой области изменения переменных  $u, t, x$ . Пусть система функций  $u(t, x) = \{u_1(t, x); u_2(t, x); \dots; u_n(t, x)\}$  является обобщенным решением системы квазилинейных уравнений (1), кусочно-непрерывным при  $t > 0$ . Введем в рассмотрение функции  $\Phi_i(t, x)$ , определенные с помощью уравнений:

$$\Phi_i(t, x) = \int_{(0, 0)}^{(t, x)} u_i(t, x) dx - \Phi_i(u(t, x), t, x) dt \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3)$$

В силу соотношений (2) функции  $\Phi_i(t, x)$  являются непрерывными функциями переменных  $t, x$ . В тех точках полуплоскости  $t \geq 0$ , в которых функции  $u_i(t, x)$  непрерывны, выполняются равенства

$$\frac{\partial \Phi_i(t, x)}{\partial x} = u_i(t, x); \quad \frac{\partial \Phi_i(t, x)}{\partial t} = -\varphi_i(u, t, x) \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (4)$$

Исключая из уравнений (4) переменные  $u_i(t, x)$ , получим систему нелинейных уравнений, которой удовлетворяют функции  $\Phi_i(t, x)$ :

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial t} + \varphi_i\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}, t, x\right) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (5)$$

где  $\Phi = \{\Phi_1; \dots; \Phi_n\}$ ;  $\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \left\{\frac{\partial \Phi_1}{\partial x}; \dots; \frac{\partial \Phi_n}{\partial x}\right\}$ .

Если существует обобщенное решение задачи Коши для системы квазилинейных уравнений (1), кусочно-непрерывное при  $t > 0$ , то существует непрерывное решение системы уравнений (5). Справедливо и обратное утверждение: если существует кусочно-гладкое непрерывное решение системы нелинейных уравнений (5), удовлетворяющее условиям

$$\Phi_i(0, x) = \int_0^x u_i(0, \tau) d\tau, \quad (6)$$

то  $u_i(t, x) = \partial \Phi_i / \partial x$  есть обобщенное решение задачи Коши для системы уравнений (1).

Систему функций  $\Phi = \{\Phi_1; \dots; \Phi_n\}$ , удовлетворяющих уравнениям (5) и начальным условиям (6), будем называть *потенциалами обобщенного решения системы квазилинейных уравнений* (1).

Мы будем говорить, что два обобщенных решения задачи Коши для системы уравнений (1) *совпадают*, если они совпадают во всех точках, где они непрерывны.

Отсюда вытекает, что если потенциалы двух обобщенных решений задачи Коши для системы квазилинейных уравнений (1) совпадают между собой, то совпадают также и сами обобщенные решения.

Таким образом, мы свели задачу Коши для системы квазилинейных уравнений (1) в классе обобщенных (разрывных) решений к задаче Коши для системы нелинейных уравнений (5) в классе кусочно-гладких непрерывных решений.

Тем самым и вопрос о единственности обобщенного решения задачи Коши для системы (1) сведен к вопросу о единственности решения системы уравнений (6).

2. Рассмотрим одно квазилинейное уравнение

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \varphi(u, t, x)}{\partial x} = 0 \quad (7)$$

и предположим, что  $\varphi''_{uu}(u, t, x)$  непрерывна и ограничена во всей рассматриваемой области переменных  $u, t, x$ . Пусть

$$\varphi''_{uu}(\bar{u}, t, x) \varphi''_{uu}(\bar{\bar{u}}, t, x) \geq 0 \quad (8)$$

для любых двух значений  $\bar{u}$  и  $\bar{\bar{u}}$  из рассматриваемой области.

**Теорема.** *Обобщенное решение задачи Коши для уравнения (7), кусочно-непрерывное при  $t > 0$ , удовлетворяющее условию*

$$\varphi'_u(u(t, x + 0), t, x) \leq \varphi'_u(u(t, x - 0), t, x) \quad (9)$$

*для всех точек  $(t, x)$  из области определения решения, единственно.*

**Доказательство.** Предположим противное. Пусть  $\bar{u}(t, x)$  и  $\bar{\bar{u}}(t, x)$  — два различные обобщенные решения уравнения (7), принимающие одина-



ковые значения при  $t = 0$ . Им соответствуют две непрерывные функции  $\bar{\Phi}(t, x)$  и  $\bar{\bar{\Phi}}(t, x)$ , принимающие одинаковые значения при  $t = 0$ , которые являются потенциалами соответствующих решений. Разность потенциалов  $v(t, x) = \bar{\Phi}(t, x) - \bar{\bar{\Phi}}(t, x)$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial v}{\partial t} + A(t, x) \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad (10)$$

где

$$A(t, x) = \begin{cases} \frac{\varphi(\bar{u}(t, x), t, x) - \varphi(\bar{\bar{u}}(t, x), t, x)}{\bar{u}(t, x) - \bar{\bar{u}}(t, x)}, & \text{если } \bar{u}(t, x) \neq \bar{\bar{u}}(t, x); \\ \varphi'_u(\bar{u}(t, x), t, x), & \text{если } \bar{u}(t, x) = \bar{\bar{u}}(t, x). \end{cases} \quad (11)$$

Заметим, что в силу ограничений, наложенных на  $\varphi(u, t, x)$ , функция  $A(t, x)$  терпит разрыв только в тех точках, в которых терпят разрыв  $\bar{u}(t, x)$  и  $\bar{\bar{u}}(t, x)$ .

Для доказательства теоремы достаточно показать, что  $v(t, x) \equiv 0$ . В силу условий (6)  $v(0, x) \equiv 0$ . Рассмотрим обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка:

$$\frac{dx}{dt} = A(t, x). \quad (12)$$

Интегральные кривые уравнения (12) являются характеристиками линейного уравнения (10) и на каждой из них функция  $v(t, x)$  постоянна. Поэтому достаточно показать, что через любую точку  $(t, x)$  полуплоскости  $t > 0$  проходит хотя бы одна интегральная кривая уравнения (12), пересекающая ось  $t = 0$ .

**Определение 1.** Точку  $(t_0, x_0)$  будем называть *регулярной точкой* уравнения (12), если в некоторой окрестности этой точки существует интегральная кривая уравнения (12), определенная как при  $t > t_0$ , так и при  $t \leq t_0$ , проходящая через точку  $(t_0, x_0)$ .

**Определение 2.** Точку  $(t_0, x_0)$  будем называть *точкой возврата* интегральной кривой уравнения (12), если в окрестности этой точки не существует интегральной кривой уравнения (12), проходящей через точку  $(t_0, x_0)$  и определенной при  $t > t_0$ , но существует интегральная кривая уравнения (12), определенная при  $t \leq t_0$ , проходящая через данную точку.

**Определение 3.** Точку  $(t_0, x_0)$  будем называть *точкой разветвления* для уравнения (12), если при  $t < t_0$  не существует интегральной кривой, проходящей через эту точку.

**Лемма 1.** Точки  $(t_0, x_0)$ , являющиеся точками непрерывности  $\bar{u}(t, x)$ ,  $\bar{\bar{u}}(t, x)$  (следовательно и  $A(t, x)$ ), являются регулярными точками уравнения (12).

**Лемма 2.** Интегральная кривая уравнения (12), выходящая из регулярной точки  $(t_0, x_0)$ , обязательно пересечет ось  $t = 0$ , если она не встретит на своем пути точку разветвления уравнения (12).

**Лемма 3.** Если все точки  $(t, x)$  полуплоскости  $t > 0$  являются либо регулярными точками, либо точками возврата уравнения (12), то через каждую точку полуплоскости  $t > 0$  проходит по крайней мере одна интегральная кривая уравнения (12), пересекающая ось  $t = 0$ .

В этом случае  $v(t, x) \equiv 0$ . Таким образом, нам достаточно показать, что при сформулированных в теореме условиях уравнение (12) не имеет точек разветвления.

Мы будем рассматривать далее лишь точки разрывов функции  $A(t, x)$ , лежащие на некоторых линиях. Если  $A(t, x)$  имеет изолированную точку разрыва  $(t_0, x_0)$ , то, так как в любой ее окрестности имеются регулярные точки уравнения (12),  $v(t_0, x_0) = 0$  в силу непрерывности функции  $v(t, x)$ .

Лемма 4. Если  $(t_0, x_0)$  — точка разветвления уравнения (12), то

$$A(t_0, x_0 + 0) > A(t_0, x_0 - 0). \quad (13)$$

Таким образом, нам надо показать, что неравенство (13) не может иметь места. Тогда теорема будет доказана.

Пусть точка  $(t_0, x_0)$  — точка разрыва функции  $A(t, x)$ . Значит, в этой точке  $\bar{u}(t, x)$  и, может быть,  $\bar{\bar{u}}(t, x)$  терпят разрыв.

Имеем равенства:

$$\begin{aligned} A(t_0, x_0 - 0) &= \frac{\varphi(\bar{u}(t_0, x_0 - 0), t_0, x_0) - \varphi(\bar{\bar{u}}(t_0, x_0 - 0), t_0, x_0)}{\bar{u}(t_0, x_0 - 0) - \bar{\bar{u}}(t_0, x_0 - 0)}, \\ A(t_0, x_0 + 0) &= \frac{\varphi(\bar{u}(t_0, x_0 + 0), t_0, x_0) - \varphi(\bar{\bar{u}}(t_0, x_0 + 0), t_0, x_0)}{\bar{u}(t_0, x_0 + 0) - \bar{\bar{u}}(t_0, x_0 + 0)}. \end{aligned} \quad (14)$$

Но, согласно (9):

$$\begin{aligned} \varphi'_u(\bar{u}(t_0, x_0 + 0), t_0, x_0) &\leq \varphi'_u(\bar{u}(t_0, x_0 - 0), t_0, x_0), \\ \varphi'_u(\bar{\bar{u}}(t_0, x_0 + 0), t_0, x_0) &\leq \varphi'_u(\bar{\bar{u}}(t_0, x_0 - 0), t_0, x_0), \end{aligned} \quad (15)$$

откуда, в силу условия (8), получаем, что

$$A(t_0, x_0 + 0) \leq A(t_0, x_0 - 0). \quad (16)$$

Неравенство (16) показывает, что все точки разрывности функции  $A(t, x)$  являются либо регулярными точками, либо точками возврата уравнения (12). Теорема доказана.

Изложенный метод доказательства теоремы единственности обобщенного решения задачи Коши является весьма общим и применим как к квазилинейным, так и к линейным уравнениям гиперболического типа. С помощью потенциалов обобщенного решения нами получено доказательство теоремы единственности обобщенного решения задачи Коши и для систем квазилинейных уравнений вида (1) при некоторых предположениях относительно функций  $\varphi_i(u, t, x)$ .

Поступило  
27 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Л. Рождественский, ДАН, 115, № 3, 454 (1957). <sup>2</sup> А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 99, № 1, 27 (1954). <sup>3</sup> P. D. Lax, Comm. Pure and Appl. Math., 10, 237 (1957). <sup>4</sup> О. А. Олейник, ДАН, 109, № 6, 1098 (1956); Усп. матем. наук, 22, в. 3 (75), 3 (1957). <sup>5</sup> С. К. Годунов, Матем. сборн., 40, в. 4, 467 (1956). <sup>6</sup> О. А. Олейник, Усп. матем. наук, 12, в. 6(78), 169 (1957).



Академик С. Л. СОБОЛЕВ

# О СМЕШАННЫХ ЗАДАЧАХ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С ДВУМЯ НЕЗАВИСИМЫМИ ПЕРЕМЕННЫМИ

Рассмотрим уравнение с постоянными коэффициентами

$$\frac{\partial^n u}{\partial t^n} + \sum_{k < n, l \leq m} A_{k,l} \frac{\partial^{k+l} u}{\partial t^k \partial x^l} = f \quad (1)$$

с двумя независимыми переменными и одной неизвестной функцией, удовлетворяющее условию Петровского равномерной корректности задачи Коши. Структура этого уравнения разобрана нами в предыдущей заметке <sup>(1)</sup>. Будем изучать это уравнение в областях:

$$\begin{aligned} \text{а) } -\infty < x < +\infty, \quad 0 \leq t < +\infty; \\ \text{б) } 0 \leq x < +\infty, \quad 0 \leq t < +\infty \\ \text{в) } 0 \leq x \leq 1, \quad 0 \leq t < +\infty. \end{aligned} \quad (2)$$

при начальных условиях

$$u \Big|_{t=0} = \frac{\partial u}{\partial t} \Big|_{t=0} = \dots = \frac{\partial^{n-1} u}{\partial t^{n-1}} \Big|_{t=0} = 0 \quad (3)$$

и при некоторых однородных условиях на границах:

$$\sum_{i=1}^{m-1} g_i^{(s)} \frac{\partial^i u}{\partial x^i} \Big|_{x=0} = 0, \quad s = 1, 2, \dots, q_-, \quad (4)$$

для б) и в) и

$$\sum_{i=1}^{m-1} h_i^{(s)} \frac{\partial^i u}{\partial x^i} \Big|_{x=1} = 0, \quad s = 1, 2, \dots, q_+, \quad (5)$$

для в).

Мы займемся условиями разрешимости такой задачи и корректностью ее постановки. Отметим, что некоторые аналогичные постановки встречались в работе М. И. Вишика и Л. А. Люстерника <sup>(2)</sup> в качестве одного из звеньев их теории. Мы рассмотрим этот вопрос в общем виде сам по себе.

Будем искать решение поставленных задач при помощи преобразования Лапласа. Пусть

$$\tilde{u}(x, \lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda t} u(x, t) dt, \quad \tilde{f}(x, \lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda t} f(x, t) dt. \quad (6)$$

Формула (6) имеет смысл, например, если  $|\tilde{u}| < e^{Mt}$  и  $|\tilde{f}| < e^{Mt}$ , где  $M$  — некоторая постоянная. Функция  $\tilde{u}(x, \lambda)$  будет решением обыкновенного уравнения

$$L_\lambda \tilde{u} \equiv \lambda^n + \sum_{k < n, l \leq m} A_{k,l} \lambda^k \frac{d^l \tilde{u}}{dx^l} = \tilde{f}, \quad (7)$$

которые можно записать еще так:

$$a_0(\lambda) \frac{d^m \tilde{u}}{dx^m} + a_1(\lambda) \frac{d^{m-1} \tilde{u}}{dx^{m-1}} + \dots + a_m(\lambda) \tilde{u} = \tilde{f}. \quad (8)$$

Решение (7) при помощи функции Грина выражается в виде

$$\tilde{u}(x, \lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x, x_1, \lambda) \tilde{f}(x_1, \lambda) dx_1. \quad (9)$$

Напишем дифференциальное уравнение для функции Грина. Для случая а) это уравнение будет

$$L_\lambda G = \delta(x - x_1), \quad (10)$$

где  $\delta(x - x_1)$  — обобщенная функция Дирака. Пусть  $d^r G^{(6)} / dx^r |_{x=0} = A_r(\lambda)$ . Продолжим функцию  $G^{(6)}$  нулем для отрицательных  $x$ . Вычисляя обычным приемом  $L_\lambda G^{(6)}$ , получаем формулу

$$L_\lambda G^{(6)} = \sum_{k=0}^{m-1} C_k \delta^{(k)}(x) + \delta(x - x_1), \quad \text{где } C_k = \sum_{j=0}^{m-k-1} a_j A_{m-k-j-1}. \quad (11)$$

Совершенно так же для функции  $G^{(b)}$ , продолженной нулем вне отрезка  $0 \leq x \leq 1$ , получим:

$$L_\lambda G^{(b)} = \sum_{k=0}^{m-1} C_k \delta^{(k)}(x) + \sum_{k=0}^{m-1} D_k \delta^{(k)}(x - 1) + \delta(x - x_1), \quad (12)$$

где  $C_k$  выражается формулой (11), а  $D_k$  — формулой

$$D_k = - \sum_{j=0}^{m-k-1} a_j B_{m-k-j-1}, \quad \text{где } \left. \frac{d^r G^{(b)}}{dx^r} \right|_{x=1} = B_r(\lambda). \quad (13)$$

Применим к нахождению  $G$  во всех случаях еще одно преобразование Лапласа по переменному  $x$ . Имеем

$$\widetilde{L_\lambda G} = \Delta(\lambda, \alpha) \tilde{G}, \quad \text{где } \tilde{G} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x} G(x) dx. \quad (14)$$

Здесь через  $\Delta(\lambda, \alpha)$  обозначен многочлен  $\Delta(\lambda, \alpha) = \lambda^n + \sum_{h < n, l \leq m} A_h \lambda^h \alpha^l$ .

Выражение  $L_\lambda G$  легко вычисляется при помощи формул (10), (11) или (12); мы будем иметь:

$$\begin{aligned} \widetilde{L_\lambda G^{(a)}} &= e^{-\alpha x_1}, & \widetilde{L_\lambda G^{(6)}} &= e^{-\alpha x_1} + \sum_{k=0}^{m-1} C_k \alpha^k, \\ \widetilde{L_\lambda G^{(b)}} &= e^{-\alpha x_1} + \sum_{k=0}^{m-1} C_k \alpha^k + e^{-\alpha} \sum_{k=0}^{m-1} D_k \alpha^k. \end{aligned} \quad (15)$$

Следовательно:

$$\begin{aligned} \widetilde{G^{(a)}} &= \frac{e^{-\alpha x_1}}{\Delta(\lambda, \alpha)}, & \widetilde{G^{(6)}} &= \frac{e^{-\alpha x_1} + \sum_{k=0}^{m-1} C_k \alpha^k}{\Delta(\lambda, \alpha)}, \\ \widetilde{G^{(b)}} &= \frac{e^{-\alpha x_1} + \sum_{k=0}^{m-1} C_k \alpha^k + e^{-\alpha} \sum_{k=0}^{m-1} D_k \alpha^k}{\Delta(\lambda, \alpha)}. \end{aligned} \quad (16)$$



Первая формула (16) должна выражать собой преобразование Лапласа от  $G^{(a)}$  и, следовательно, должна представлять регулярную функцию в некоторой полосе  $M_1 < \xi < M_2$ , где  $\alpha = \xi + i\eta$ . Выбирая различные полосы, не содержащие корней знаменателя, получим разные значения для  $\widetilde{G^{(a)}}$ . Интеграл Меллина позволяет восстановить  $\widetilde{G^{(a)}}$  по ее изображению, сводя ее к вычетам в корнях  $\Delta(\lambda, \alpha)$ . Исследование показывает, что только одно из получаемых значений, а именно отвечающее полосе, содержащей мнимую ось, дает искомое решение задачи, убывающее при больших значениях  $\lambda$ . Тем самым задача Коши решена.

Функция  $\widetilde{G^{(6)}}(\alpha)$  должна представлять собою образ функции  $G^{(6)}(x)$ , равной нулю при  $x < 0$ . Вычисляя эту последнюю с помощью формулы Меллина и принимая опять во внимание требование убывания при больших значениях  $\lambda$ , убеждаемся, что это возможно лишь в том случае, когда  $\widetilde{G^{(6)}}(\alpha)$  будет регулярной во всех корнях  $\gamma_s$  уравнения  $\Delta(\lambda, \alpha)$ , лежащих справа от мнимой оси  $\alpha$ .

Разложим  $\Delta(\lambda, \alpha)$  на два множителя

$$\Delta(\lambda, \alpha) = \Delta_1(\lambda, \alpha) \Delta_2(\lambda, \alpha), \quad \Delta_1(\lambda, \alpha) = \prod_{s=1}^{r_-} (\alpha - \beta_s), \quad \Delta_2(\lambda, \alpha) = \prod_{s=1}^{r_+} (\alpha - \gamma_s), \quad (17)$$

$\beta_s(\lambda)$  — корни  $\Delta(\lambda, \alpha)$ , расположенные в левой полуплоскости, а  $\gamma_s(\lambda)$  — корни этого многочлена, расположенные в правой полуплоскости  $\alpha$ . Назовем число корней  $\beta_s(\lambda)$  числом левых влияний, а число корней  $\gamma_s(\lambda)$  — числом правых влияний для уравнения (1). Построим остаток от деления  $\widetilde{G^{(6)}}$  на  $\Delta_2(\lambda, \alpha)$ . Для этого достаточно рассмотреть контур  $C_\gamma$ , охватывающий все корни  $\gamma_s$  и не содержащий  $\beta_s$ , и вычислить функцию

$$R_\gamma = \Delta_2(\lambda, \alpha) \left( \widetilde{G^{(6)}} - \frac{1}{2\pi i} \int_{C_\gamma} \frac{\widetilde{G^{(6)}}(\alpha') d\alpha'}{\alpha' - \alpha} \right). \quad (18)$$

Эта функция будет представлять собою многочлен степени  $r_+$  от  $\alpha$  который и служит искомым остатком. Коэффициенты  $R_\gamma$  представляют собой линейные функции от  $C_0, C_1, \dots, C_{m-1}$ . Приравнявая их нулю, мы получим систему линейных уравнений для  $C_j$ . Эти уравнения независимы, так как каждый из первых коэффициентов  $C_0, C_1, \dots, C_{r_+}$  входит в одно и только одно из этих уравнений с коэффициентом, равным единице. Для того чтобы наша задача получила решение, нужно иметь еще  $r_-$  линейных соотношений, независимых от предыдущих. Такие соотношения получаются из (4) в виде

$$\sum_{i=1}^{m-1} g_i^{(s)} A_i = 0, \quad s = 1, 2, \dots, q_-. \quad (19)$$

Величины  $C_j$ , найденные из полученной системы, будут убывать экспоненциально при больших  $\lambda$ . Примеры показывают, что, возможно, уравнения (19) окажутся в разных случаях как зависимыми, так и не зависимыми от остальных. Мы получаем основную теорему.

**Теорема.** Смешанная задача в области б), вообще говоря, разрешима и имеет единственное регулярное решение, если число условий  $q_-$  равно числу левых влияний  $r_-$ . Она разрешима, в частности, если условия имеют вид:

$$\left. \frac{\partial^k u}{\partial x^k} \right|_{x=0} = 0, \quad k = 0, 1, \dots, r_-. \quad (20)$$

Другой частный случай разрешимости — это случай, когда  $Lu$  — элементарный оператор Петровского.

Переходим к случаю в). Легко убедиться в том, что функция  $\widetilde{G}^{(b)}(\alpha)$  может служить образом  $G^{(b)}(x)$ , равной нулю вне  $(0, 1)$  лишь в том случае, если она регулярна на всей плоскости  $\alpha$ . Формула

$$R = \Delta(\lambda, \alpha) \left( \widetilde{G}^{(b)}(\alpha) - \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{C}} \frac{\widetilde{G}^{(b)}(\alpha')}{\alpha' - \alpha} d\alpha' \right) \quad (21)$$

дает остаток от деления  $\widetilde{G}^{(b)}(\alpha)$  на  $\Delta(\lambda, \alpha)$ , который представляет собою многочлен степени  $m-1$ . Все коэффициенты этого многочлена должны равняться нулю; отсюда мы получаем  $m$  соотношений для нахождения постоянных  $C_k$  и  $D_k$ . Уравнения (4) и (5) дают еще  $m$  соотношений. Если эти соотношения независимы, то все искомые постоянные могут быть найдены. Остается рассмотреть условия, при которых найденные величины  $C_k$  и  $D_k$  будут убывать в правой полуплоскости при больших значениях  $\lambda$ .

Пусть  $C$  — вектор с компонентами  $C_0, C_1, \dots, C_{m-1}$ , а  $D$  — вектор с компонентами  $D_0, D_1, \dots, D_{m-1}$ . Уравнения, полученные приравниванием  $R$  нулю, можно представить в другом виде, приведя их к уравнениям, выражающим обращение в нуль бесконечной части  $\widetilde{G}^{(b)}$  в каждом из корней  $\Delta(\lambda, \alpha)$  порознь. Записывая отдельно члены, соответствующие  $\beta_s$  и  $\gamma_s$ , получим систему

$$\sum_{i=1}^m c_i^{(s)} C_i + \sum_{i=1}^m d_i^{(s)} e^{-\beta_s x_i} D_i = F_s e^{-\beta_s x_i}, \quad s = 1, 2, \dots, r_+; \quad (22)$$

$$\sum_{i=1}^m c_i^{(s)} C_i + \sum_{i=1}^m d_i^{(s)} e^{-\gamma_s x_i} D_i = F_s e^{-\gamma_s x_i}, \quad s = r_+ + 1, r_+ + 2, \dots, m. \quad (23)$$

Умножив каждое из уравнений (23) на  $e^{-\gamma_s x_i}$  и приписав к (22) и (23) уравнения, получаемые из (4) и (5), придадим этой системе вид

$$X_1 C + Y_1 D = F_1, \quad Y_2 C + X_2 D = F_2, \quad (24)$$

где матрица  $X_1$ , состоит из  $m$  столбцов и  $r_+ + q_-$  строк, матрица  $X_2$  — из  $m$  столбцов и  $r_- + q_+$  строк, причем элементы  $X_1$  и  $X_2$  при возрастании  $\lambda$  остаются конечными. Матрицы  $Y_1$  и  $Y_2$ , равно как и матрицы  $F_1$  и  $F_2$ , экспоненциально убывают при больших  $\lambda$  таких, что  $\sigma > \sigma_0$ . Можно легко проверить, что, если  $q_- = r_-$ ,  $q_+ = r_+$  и  $X_1^{-1}$ ,  $X_2^{-1}$  не стремятся к нулю, система (24) имеет решение, сходящееся при больших  $\lambda$  и удовлетворяющее всем поставленным условиям, представимое в виде

$$C = X_1^{-1} F_1 - X_1^{-1} Y_1 X_2^{-1} F_2 + X_1^{-1} Y_1 X_2^{-1} Y_2 X_1^{-1} F_1 - \dots, \\ D = X_2^{-1} F_2 - X_2^{-1} Y_2 X_1^{-1} F_1 + X_2^{-1} Y_2 X_1^{-1} Y_1 X_2^{-1} F_2 + \dots$$

Если  $q_- \neq r_-$  и, значит,  $q_+ \neq r_+$ , то решение системы (24) дает, вообще говоря,  $C$  и  $D$ , растущие экспоненциально вместе с  $\lambda$ . Получаем теорему:

**Теорема.** *Задача в), вообще говоря, разрешима, если число условий на левом конце  $q_-$  равно числу  $r_-$  левых влияний, а число условий  $q_+$  на правом конце равно числу  $r_+$  правых влияний.*

В частности, как и в случае задачи б), задача всегда разрешима для случая простейших условий вида (20), а также для элементарных операторов Петровского.

Поступило  
17 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Л. Соболев, ДАН, **121**, № 4 (1958). <sup>2</sup> М. И. Вишик, Л. А. Люстерник, Усп. матем. наук, **12**, в. 5 (77), 3 (1957).



СУНЬ ХЭ-ШЭН

# НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ БЕСКОНЕЧНО МАЛЫХ ИЗГИБАНИЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ

(Представлено академиком И. Н. Векун 28 V 1958)

В настоящей работе, являющейся дальнейшим развитием работы автора (1), рассматривается ряд вопросов жесткости поверхности положительной кривизны, подчиненной втулочным связям вида

$$\mathbf{U}\vec{\nu} = 0 \quad \text{на } L, \quad (1)$$

где  $\vec{\nu}$  — нормаль втулки;  $L$  — совокупность контуров отверстий поверхности;  $\mathbf{U}$  — вектор бесконечно малого изгиба, удовлетворяющий уравнению

$$d\mathbf{U} d\mathbf{r} = 0, \quad (2)$$

$\mathbf{r}$  — радиус-вектор поверхности.

Если втулки являются нежесткими, то втулочные связи имеют вид

$$\mathbf{U}\vec{\nu} = \gamma \quad \text{на } L. \quad (3)$$

В каждой точке  $L$  мы можем рассмотреть два триедра  $\mathbf{s}, \mathbf{m}, \mathbf{b}$  и  $\mathbf{s}, \mathbf{l}, \mathbf{n}$ , где  $\mathbf{s}$  — орт касательной к  $L$ ;  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{b}$  — орты главной нормали и биномали  $L$ ;  $\mathbf{l}$  — тангенциальная нормаль к  $L$ ;  $\mathbf{n}$  — внешняя нормаль поверхности. Пусть  $\tau$  — угол между  $\vec{\nu}$  и  $\mathbf{b}$ , причем считаем его постоянным вдоль каждого контура поверхности;  $\theta$  — угол между  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{n}$ , отсчитываемый от  $\mathbf{m}$  в направлении часовой стрелки.

В работе рассматривается также вопрос жесткости для некоторых классов замкнутых невыпуклых поверхностей.

1. Рассмотрим регулярную поверхность положительной кривизны. Пусть она отнесена к сопряженно изометрической системе координат. Тогда уравнение (2) можно записать в комплексной форме (4):

$$\frac{\partial W}{\partial z} + B\bar{W} = 0 \quad \left( \frac{\partial}{\partial z} \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \right), \quad (4)$$

где  $W = (a\sqrt{K})^{-1/2} \mathbf{U}\mathbf{r}_z$ ;  $a = a_{11}a_{22} - a_{12}^2$ ;  $K$  — главная кривизна;  $B = -\frac{1}{4}(\Gamma_{22}^1 - \Gamma_{11}^1 + 2\Gamma_{12}^2) + \frac{i}{4}(\Gamma_{22}^2 - \Gamma_{11}^2 - 2\Gamma_{12}^1)$ .

(3) и (1) приводятся к виду

$$\mathbf{U}\vec{\nu} \equiv \operatorname{Re} \left[ \alpha \frac{\partial W}{\partial z} + \beta W \right] = \gamma \quad \text{на } L; \quad (5)$$

$$\mathbf{U}\vec{\nu} \equiv \operatorname{Re} \left[ \alpha \frac{\partial W}{\partial z} + \beta W \right] = 0 \quad \text{на } L, \quad (5^0)$$

где

$$\alpha = \frac{\sin(\theta - \tau)}{4\sqrt{K}}, \quad \beta = \frac{\sin(\theta - \tau)}{KV\bar{a}} \frac{\partial \sqrt{KaV\bar{K}}}{\partial z} - \sqrt{a\sqrt{K}} \cos(\theta - \tau) \frac{d\bar{z}}{dl}. \quad (6)$$

Предполагаем, что  $\sin(\theta - \tau) \neq 0$  (на  $L$ ), т. е. втулки нигде не ортогональны к поверхности вдоль контуров. Очевидно,

$$\kappa \equiv \frac{1}{2\pi} [\arg \bar{\alpha}]_L = 0. \quad (7)$$

Пусть  $l$  и  $l^*$  — числа линейно независимых решений однородной задачи (4), (5<sup>0</sup>) и сопряженной однородной задачи для уравнения  $\partial_z V - \bar{B}V = 0$ . В силу работы (2) и равенства (7) имеем \*

$$l - l^* = 3(1 - m), \quad (8)$$

где  $m + 1$  — число связности поверхности.

Поэтому для односвязной поверхности при однородном условии (5<sup>0</sup>) уравнение (4) всегда имеет  $l \geq 3$  решений, т. е. поверхность с одним контуром при втулочной связи (1) всегда допускает не меньше трех изгибаний, в том числе движения. (В работах (1,3) автор доказал, что при некоторых случаях все эти изгибания тривиальны.) В силу этого имеет место:

**Теорема 1.** Пусть  $S$  — оваллоид с одним плоским контуром  $L$ . Если  $L$  не является окружностью, то при втулочной связи (1), где  $\tau \neq 0$ ,  $\pi/2$  и  $\sin(\theta - \tau) \neq 0$  (на  $L$ ), поверхность  $S$  будет всегда допускать не меньше трех нетривиальных изгибаний.

Эта теорема следует из того факта, что в этом случае  $S$  ни одного тривиального движения не допускает.

**Замечание 1.** Если  $\tau \neq \text{const}$  вдоль  $L$ , то  $S$  допускает не меньше одного нетривиального изгибания.

Пусть  $\vec{\nu} \equiv \mathbf{n}$ ; в силу замечания 1 имеет место:

**Теорема 2.**  $S$  будет жесткой при втулочной связи  $\mathbf{Un} = 0$  (на  $L$ ) только тогда, когда  $L$  — окружность и  $\theta = \text{const}$  вдоль  $L$ .

В случае, когда  $L$  — окружность и  $\theta = \text{const}$  вдоль  $L$ , при дополнительном условии  $\arctg \frac{R}{h} \leq \frac{5\pi}{2} - 2\theta$   $S$  будет всегда жесткой ( $R$  — радиус окружности  $L$ ;  $h$  — расстояние от точки  $P$  (точки пересечения оси вращения окружности  $L$  с поверхностью) до плоскости контура  $L$ ).

Вторая часть этой теоремы непосредственно следует из работы (1), если учитывать, что в этом случае  $\tau = \theta - \pi/2$ .

Рассмотрим оваллоид  $S$  с  $m + 1$  круглыми отверстиями, на которые наложены нигде не ортогональные неоднородные втулочные связи (3). В силу равенства (8) будет иметь место:

**Теорема 3.** Если при однородных втулочных связях (1)  $S$  является жестким, то при неоднородных втулочных связях (3)  $S$  допускает нетривиальные бесконечно малые изгибания тогда и только тогда, когда функция  $\gamma$  удовлетворяет  $l^*$  интегральным условиям, где: 1)  $l^* = 3m - 3$ , если  $m > 1$ ; 2)  $l^* = 2$ , если  $m = 1$ ,  $\tau \equiv \pi/2$  и плоскости контуров параллельны; 3)  $l^* = 1$ , если  $m = 1$ ,  $\tau \equiv \pi/2$  и плоскости контуров параллельны или  $m = 0$ ,  $\tau = \pi/2$ .

В случае, когда  $m = 0$ ,  $\tau \neq \pi/2$  или  $m = 1$  и плоскости контуров не параллельны, оваллоид всегда допускает нетривиальные бесконечно малые изгибания при неоднородных втулочных связях (3) с любой правой частью.

2. Рассмотрим замкнутые невыпуклые поверхности вращения. Пусть  $S$  — замкнутая поверхность вращения, составленная из двух сферических сегментов  $S_1$ ,  $S_2$  и цилиндра  $T$ , меридианы которых выражаются, соответственно:

\* В работе (2) формулировка следствия 4 для краевой задачи (5) должна принять вид:  $l - l^* = \kappa - \kappa^* = 2\kappa - 3(m - 1)$ . Это заметил И. И. Данилюк.



$$\rho_1(z) = \sqrt{R_1^2 - (z - z_1)^2}, \quad z_0 \leq z \leq R_1 + z_1;$$

$$\rho_2(z) = \sqrt{R_2^2 - (z + z_2)^2}, \quad -(R_2 + z_2) \leq z \leq -z_0;$$

$$\rho_0 = \sqrt{R_1^2 - h_1^2} = \sqrt{R_2^2 - h_2^2}, \quad -z_0 \leq z \leq z_0$$

$$(h_1 = z_1 - z_0, \quad h_2 = z_2 - z_0, \quad z_0, z_1, z_2 \geq 0).$$

$S_1$  и  $T$  склеиваются по окружности  $L_1$  с центром  $z = z_0$  (на оси  $z$ ) и радиусом  $\rho_1(z_0) = \rho_0$ .  $T$  и  $S_2$  склеиваются по окружности  $L_2$  с центром  $z = -z_0$  (на оси  $z$ ) и радиусом  $\rho_2(-z_0) = \rho_0$ .

Теорема 4.  $S (\equiv S_1 + T + S_2)$  допускает нетривиальные изгибания тогда и только тогда, когда выполняется одно из следующих условий:

$$1) \quad h_1 = \frac{R_1}{k}, \quad h_2 = \frac{R_2}{k} \quad (k = 2, 3, \dots);$$

$$2) \quad z_0 = \frac{1}{k} \frac{R_1^2 - h_1^2}{2} \left( \frac{1}{kh_1 - R_1} + \frac{1}{kh_2 - R_2} \right) \quad \text{при} \quad k \geq \max \left( \left[ \frac{R_1}{h_1} \right], \left[ \frac{R_2}{h_2} \right] \right) + 1$$

или  $\left[ \frac{R_1 + R_2}{h_1 + h_2} \right] \geq k \geq \min \left( \left[ \frac{R_1}{h_1} \right], \left[ \frac{R_2}{h_2} \right] \right) + 1;$

$$3) \quad z_0 \equiv 0, \quad \frac{h_1 + h_2}{R_1 + R_2} = \frac{1}{k} \quad (k = 2, 3, \dots).$$

В случае, когда  $\rho_1(z) \leq \rho_0$  и  $\rho_2(z) \leq \rho_0$ , очевидно,  $S$  будет всегда жесткой. Если  $S_1$  и  $S_2$  являются вогнутыми в цилиндр  $T$ , то полученная замкнутая поверхность также всегда жесткая.

Рассмотрим еще класс замкнутых поверхностей вращения  $\{S\}$ ;  $S$  составляется из  $S_1$  и  $S_2$ , меридианы которых выражаются через  $\rho_1(z) = c_1(a - z)^\alpha$  ( $0 \leq z \leq a$ ,  $0 < \alpha < 1$ ),  $\rho_2(z) = c_2 \sqrt{R^2 - (z + h)^2}$  ( $-R - h \leq z \leq 0$ ) соответственно.  $S_1$  и  $S_2$  склеиваются по окружности  $L$  с центром  $z = 0$  (на оси  $z$ ) и радиусом  $\rho_1(0) = c_1 a^\alpha$ , причем  $c_1 a^\alpha = c_2 \sqrt{R^2 - h^2}$ .

Теорема 5.  $S (= S_1 + S_2)$  допускает нетривиальные изгибания тогда и только тогда, когда

$$h = \frac{c_1^2}{c_2 k^2} a^{2\alpha-1} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{4\alpha(1-\alpha)(k^2-1)+1} + (k^2-1)\alpha \right] + \frac{1}{k}.$$

В частности, при  $\alpha = 1/2$  будем иметь

$$h = \frac{c_1^2}{2c_2} \left( 1 + \frac{1}{k} \right) + \frac{1}{k}.$$

Отсюда, очевидно, в случае, когда  $h \leq \frac{c_1^2}{2c_2}$  или  $h > \frac{3c_1^2 + 2c_2}{4c_2}$ ,  $S$  всегда будет жесткой.

Замечание 2. Теоремы 4 и 5 показывают, что в случае склеивания нежесткость есть сравнительно редкий случай.

В заключение выражаю благодарность акад. И. Н. Векуа, под руководством которого выполнена данная работа.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
25 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Сунь Хэ-шэн, ДАН, 116, № 5 (1957). <sup>2</sup> Б. Боярский, ДАН, 102, № 2 (1955). <sup>3</sup> Сунь Хэ-шэн, ДАН, 122, № 5 (1958). <sup>4</sup> И. Н. Векуа, Чехословацк. матем. журн., 6 (81), 143 (1956).

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ТИХОНОВ и А. А. САМАРСКИЙ

## ОБ ОДНОРОДНЫХ РАЗНОСТНЫХ СХЕМАХ

В статье <sup>(1)</sup> была поставлена задача об отыскании разностных схем, пригодных для единообразного решения дифференциальных уравнений в возможно более широком классе коэффициентов. Настоящая работа является дальнейшим развитием работы <sup>(1)</sup>.

§ 1. Рассмотрим уравнение

$$Lu = -f(x) \quad (0 < x < 1), \quad (1)$$

где  $L$  — некоторый линейный дифференциальный оператор.

Пусть  $S_N(x_0 = 0, x_1 = h, \dots, x_i = ih, \dots, x_N = Nh = 1)$  — разностная сетка;

$$L_h y_i^h = -F_i^h \quad (2)$$

разностное уравнение, соответствующее уравнению (1).

Линейный разностный оператор  $L_h$  определяется при помощи матрицы коэффициентов  $a_{ij}^h$  системы линейных уравнений (2), являющихся функциями шага разностной сетки  $h = \frac{1}{N}$ . Для получения разностных уравнений (2), кроме того, необходимо задать функционалы  $F_i^h[f]$ , определенные в некотором классе  $\{f(x)\}$ , и граничные условия.

§ 2. Рассмотрим класс уравнений

$$L^{(p(x))} u = -f(x). \quad (3)$$

Функции  $(p(x)) = \{p_1(x), p_2(x), \dots, p_m(x)\}$  назовем коэффициентами уравнения (3).

Класс дифференциальных уравнений (3) будет определен, если фиксирован тип оператора  $L$  и указан класс, к которому принадлежат коэффициенты  $(p(x))$ .

Пусть  $L_h^{(p)}$  обозначает класс разностных операторов  $L_h$ , элементы матрицы  $a_{ij}^h$  которых являются функционалами, определенными в рассматриваемом классе коэффициентов  $(p(x))$  и зависящими от параметра  $h$ . Таковую матрицу-функционал  $L_h^{(p)} = (a_{ij}^h[p(x)])$  будем называть разностной схемой.

§ 3. Введем необходимые для дальнейшего определения:

1. Назовем  $C_m^\gamma(f)$  класс функций  $f(x)$ , имеющих  $m$ -ю производную, удовлетворяющую на отрезке  $[0,1]$  условию Гельдера порядка  $\gamma > 0$ . Если  $m$ -я производная непрерывна, то соответствующий класс функций будем обозначать  $C_m(f)$ . В частности,  $C_0(f)$  есть класс непрерывных функций.

2. Будем говорить, что  $f(x)$  принадлежит классу  $Q_m(f)$ , если  $f(x)$  и ее  $m$  производных кусочно-непрерывны на  $(0,1)$ . Если, кроме того,  $m$ -я производная в каждом из интервалов непрерывности удовлетворяет условию Гельдера порядка  $\gamma$ , то соответствующий класс назовем  $Q_m^\gamma$ . В частности,  $Q_0$  — класс кусочно-непрерывных функций.

3. Пусть  $u(x)$  есть некоторое решение уравнения  $Lu = -f$ ;  $y_i^h$  — соответствующее решение уравнения  $L_h y_i^h = -F_i^h$ ;  $z_i^h = y_i^h - u(x_i)$ ;  $z(x, h)$  — функция, равная  $z_i^h$  при  $x = x_i$  и линейная между соседними узловыми точками сетки. Будем говорить, что разностный оператор  $L_h$  сходится к дифференциальному оператору  $L$ , если функция  $z(x, h)$  равномерно стремится к нулю при  $h \rightarrow 0$  и произвольной функции  $f(x)$  из некоторого класса, т. е.

$$|z(x, h)| < \rho(h), \quad \text{где } \rho(h) \rightarrow 0 \text{ при } h \rightarrow 0.$$

Если  $z(x, h) = O(h^n)$  или  $|z(x, h)| < Mh^n$ , где  $M$  — положительная постоянная, зависящая от выбора функции  $f(x)$ , то будем говорить, что  $L_h$  имеет  $n$ -й (интегральный) порядок точности относительно  $L$ .

4. Разностный оператор  $L_h$  имеет  $n$ -й порядок аппроксимации относительно оператора  $L$ , если найдется такое  $m$ , что для любой функции  $y(x)$  из класса  $C_m$  при всех значениях  $N$  и во всех точках разностной сетки будем иметь

$$|L_h y_i - (Ly)_i| < Mh^n,$$

где  $M$  — положительная постоянная, зависящая от выбора  $y(x)$ . Аналогично можно говорить о порядке аппроксимации на некотором отрезке  $[a, b] \subset [0, 1]$ .

5. Если при любом выборе коэффициентов  $(p(x))$  из заданного функционального класса разностная схема дает разностный оператор  $L_h$ , сходящийся к оператору  $L$ , который соответствует выбранным коэффициентам  $(p(x))$ , то разностную схему  $L_h^{(p)}$  будем называть сходящейся в данном классе коэффициентов. Аналогично будем говорить, что разностная схема  $L_h^{(p)}$  имеет  $n$ -й интегральный порядок точности (или  $n$ -й порядок аппроксимации) в данном классе коэффициентов, если для любых функций  $(p(x))$  из этого класса разностный оператор  $L_h$  имеет  $n$ -й интегральный порядок точности ( $n$ -й порядок аппроксимации).

6. Разностные схемы  $L_h^{(p)}$  и  $\bar{L}_h^{(p)}$  эквивалентны в смысле сходимости в некотором классе коэффициентов  $(p(x))$ , если для любых функций из этого класса разность  $y(x, h) - \bar{y}(x, h)$  равномерно стремится к нулю при  $h \rightarrow 0$ .

Если  $y(x, h) - \bar{y}(x, h) = O(h^n)$  (или  $L_h^{(p)} y_i - \bar{L}_h^{(p)} y_i = O(h^n)$ ) при любой функции  $p(x)$  из данного класса, то разностные схемы  $L_h^{(p)}$  и  $\bar{L}_h^{(p)}$  имеют  $n$ -й интегральный (или локальный) порядок эквивалентности.

Очевидно, что:

Если  $L_h^{(p)}$  и  $\bar{L}_h^{(p)}$  имеют  $n$ -й порядок точности, то они имеют  $n$ -й интегральный порядок эквивалентности.

Если  $L_h^{(p)}$  и  $\bar{L}_h^{(p)}$  имеют  $n$ -й интегральный (или локальный) порядок эквивалентности и  $L_h^{(p)}$  имеет  $n$ -й порядок точности (или  $n$ -й порядок аппроксимации), то и  $\bar{L}_h^{(p)}$  обладает тем же свойством.

7. Будем называть разностную схему

$$L_h^{(p)} = (a_{ij}^h [p(x)])$$

симметричной схемой, если разностный оператор  $L_h$  остается неизменным при изменении направления оси  $x$ . Условия симметрии имеют вид:

$$1) a_{ij}^h [p(x)] = a_{i, 2i-j}^h [p(2x_i + x)] \quad (x_i = ih);$$

$$2) 0 \leq (2i - j)h \leq 1.$$

8. Разностная схема  $L_h^{(p)}$  называется однородной схемой, если элементы  $a_{ij}^h$  матрицы  $L_h$  во всех точках  $i$  определяются единообразно для всех функций  $(p(x))$ , т. е. являются функционалами вида

$$a_{ij}^h [p(x)] = a_{j-i}^h [\bar{p}(s)], \quad \bar{p}(s) = p(x_i + sh), \quad -n_1 \leq j - i \leq n_2.$$



Если однородная схема симметрична, то

$$1) \quad n_1 = n_2;$$

$$2) \quad a_{j-i}^h [p(x_i + sh)] = a_{i-j}^h [p(x_i - sh)].$$

§ 4. Рассмотрим на отрезке  $0 \leq x \leq 1$  первую краевую задачу для класса уравнений

$$L^{(p)}u = \frac{d}{dx} \left[ \frac{1}{p(x)} \frac{du}{dx} \right] = -f(x) \quad (0 < M_1 \leq p(x) \leq M_2). \quad (4)$$

Пусть

$$L_h^{(p)}y_i = \frac{1}{h^2} \left[ \frac{1}{A_i^h} y_{i-1} + \frac{1}{C_i^h} y_i + \frac{1}{B_i^h} y_{i+1} \right] \quad (5)$$

трехточечная однородная разностная схема, коэффициенты которой

$$A_i^h = A^h[p(x_i + sh)], \quad B_i^h = B^h[p(x_i + sh)], \quad C_i^h = C^h[p(x_i + sh)],$$

где  $A^h[\bar{p}(s)]$ ,  $B^h[\bar{p}(s)]$ ,  $C^h[\bar{p}(s)]$  суть функционалы от функции  $\bar{p}(s)$ , заданной для  $-1 < s < 1$ .

Для того чтобы разностная схема имела в классе  $C_m(p)$  ( $m \geq k+1$ ,  $k=1,2$ )  $k$ -й порядок аппроксимации, необходимо и достаточно, чтобы выполнялись условия

$$\frac{1}{A_i^h} + \frac{1}{C_i^h} + \frac{1}{B_i^h} = O(h^{k+2}), \quad (6)$$

$$\frac{1}{h} \left[ \frac{1}{B_i^h} - \frac{1}{A_i^h} \right] = -\frac{p_i'}{p_i^2} + O(h^k), \quad \frac{1}{2} \left( \frac{1}{B_i^h} + \frac{1}{A_i^h} \right) = \frac{1}{p_i} + O(h^k). \quad (7)$$

Лемма 1. Если разностная схема (5) имеет  $k$ -й порядок аппроксимации, то и схема

$$L_h^{(p)}y_i = \frac{1}{h^2} \left[ \frac{1}{B_i^h} (y_{i+1} - y_i) - \frac{1}{A_i^h} (y_i - y_{i-1}) \right] \quad (8)$$

обладает тем же свойством.

§ 5. Однородную разностную схему (8) будем называть  $p$ -линейной (или просто линейной), если: 1)  $A^h[\bar{p}]$  и  $B^h[\bar{p}]$  являются линейными регулярными функционалами (2); 2) при  $0 \leq h \leq h_0 < 1$  имеет место представление

$$\begin{aligned} A^h[\bar{p}] &= A^{(0)}[\bar{p}] + hA^{(1)}[\bar{p}] + h^2A^{(2)}[\bar{p}] + O_{\bar{p}}(h^3), \\ B^h[\bar{p}] &= B^{(0)}[\bar{p}] + hB^{(1)}[\bar{p}] + h^2B^{(2)}[\bar{p}] + O_{\bar{p}}(h^3), \end{aligned} \quad (9)$$

где  $|O_{\bar{p}}(h^3)| < K_{\bar{p}}h^3$ ;  $K_{\bar{p}}$  — постоянная, зависящая от выбора  $\bar{p}$ , причем все коэффициенты при степенях  $h^0$ ,  $h$ ,  $h^2$  являются линейными регулярными функционалами.

Линейная разностная схема

$$\begin{aligned} L_h^{(p)}y_i &= \frac{1}{h^2} \left[ \frac{1}{B_i} (y_{i+1} - y_i) - \frac{1}{A_i} (y_i - y_{i-1}) \right], \\ A_i &= A[p(x_i + sh)], \quad B_i = B[p(x_i + sh)] \end{aligned} \quad (10)$$

называется канонической, если функционалы  $A[\bar{p}(s)]$  и  $B[\bar{p}(s)]$  не зависят от  $h$ .

Лемма 2. Если линейная разностная схема вида (8) имеет  $k$ -й порядок аппроксимации ( $k=1,2$ ), то и соответствующая ей каноническая схема, у которой  $A = A^{(0)}$ ,  $B = B^{(0)}$ , также имеет  $k$ -й порядок аппроксимации.

Отметим, что для схемы первого порядка аппроксимации должны выполняться условия

$$A[1] = 1, \quad B[1] = 1, \quad B[s] - A[s] = 1,$$

а для схемы второго порядка аппроксимации — условия

$$A[1] = 1, \quad B[1] = 1, \quad A[s] = -0,5, \quad B[s] = 0,5, \quad A[s^2] = B[s^2].$$

Лемма 3. Если каноническая схема первого порядка аппроксимации симметрична, то она имеет второй порядок аппроксимации.

§ 6. Требование определенности  $L_h^{(p)}$  в  $Q_m(p)$  означает, что  $A_i \neq 0$ ,  $B_i \neq 0$  ни в одной точке разностной сетки для любой функции  $p \in Q_m$ . Эти условия будут выполнены, если функционалы  $A$  и  $B$  являются положительными ( $A[\bar{p}] > 0$ ,  $B[\bar{p}] > 0$  при  $\bar{p}(s) > 0$ ) (см. (2)).

Если каноническая схема  $L_h^{(p)}$  симметрична и функционалы  $A[\bar{p}(s)]$ ,  $B[\bar{p}(s)]$  положительны, то такая разностная схема называется нормальной. В дальнейшем мы будем рассматривать нормальные схемы.

Связь между порядком аппроксимации и порядком точности устанавливает следующая теорема:

Теорема. Сходимость нормальной разностной схемы в смысле аппроксимации необходима и достаточна для интегральной сходимости, точнее:

1) Если нормальная схема сходится в  $C_1^r(p)$ , то она имеет первый порядок аппроксимации в  $C_2(p)$  и, в силу симметрии, второй порядок аппроксимации для  $p(x) \in C_3$ .

2) Если нормальная схема имеет второй порядок аппроксимации в  $C_3(p)$ , то она сходится в  $C_1^r(p)$ , имеет первый порядок точности в  $C_2(p)$  и второй порядок точности в  $C_3(p)$ .

Вопросы о сходимости и порядке точности нормальных разностных схем в классе  $Q_m(p)$  будут рассмотрены отдельно.

Поступило  
20 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 108, № 3 (1956). <sup>2</sup> А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 122, № 2 (1958).

И. ШВЕДОВ

## ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ТЕОРЕМЫ О ГОМЕОМОРФИЗМЕ ПОЛИЭДРОВ И ТОЧЕЧНЫХ МНОЖЕСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 6 V 1958)

1. Предварительные понятия и постановка вопроса.  
П. С. Александров ввел следующие определения <sup>(1,2)</sup>.

Триангуляцией, лежащей в данном евклидовом пространстве  $R^n$ , называется всякое множество  $\tau$  попарно непересекающихся открытых симплексов (различного числа измерений) пространства  $R^n$ , удовлетворяющее следующим условиям: 1) всякая грань симплекса, являющегося элементом множества  $\tau$ , сама является элементом этого множества (условие «полноты»); 2) каждая точка  $x$ , принадлежащая какому-либо симплексу  $t \in \tau$ , имеет окрестность (относительно  $R^n$ ), пересекающуюся лишь с конечным числом симплексов из  $\tau$ . Из этих условий следует, что всякая триангуляция состоит из конечного или счетного числа элементов; условие 2), очевидно, содержательно лишь для бесконечных триангуляций.

Теоретико-множественная сумма всех симплексов, принадлежащих данной триангуляции  $\tau$ , называется телом этой триангуляции и обозначается через  $\tilde{\tau}$ . Множество  $A \subseteq R^n$ , являющееся телом какой-нибудь триангуляции, называется полиэдром. Известно и легко доказывается, что всякий полиэдр есть локально компактное пространство; компактами являются только тела конечных триангуляций («конечные полиэдры»).

Основным для дальнейшего является понятие следования, позволяющее считать любое множество триангуляций, лежащих в данном  $R^n$ , частично упорядоченным: мы говорим, что триангуляция  $\tau'$  следует за триангуляцией  $\tau$  и пишем  $\tau' \geq \tau$ , если каждый симплекс  $t' \in \tau'$  содержится в некотором (очевидно единственном) симплексе  $t \in \tau$  (своем «носителе» в  $\tau$ ).

Если  $\tau' > \tau$ , то, ставя в соответствие каждому симплексу  $t' \in \tau'$  его носитель  $t \in \tau$ , который будем обозначать через  $\mathfrak{D}_{\tau}^{\tau'} t'$ , получим отображение  $\mathfrak{D}_{\tau}^{\tau'}$  триангуляции  $\tau'$  в триангуляцию  $\tau$ . Это отображение называется геометрической проекцией триангуляции  $\tau'$  в триангуляцию  $\tau$ .

Пусть теперь  $A \subseteq R^n$  — какой-нибудь полиэдр (конечный или бесконечный), данный вместе с некоторой его триангуляцией  $\tau_0$ , так что  $A = \tilde{\tau}_0$ . Тогда дано и множество всех триангуляций, являющихся подразделениями триангуляции  $\tau_0$ ; множество это, в силу установленного нами определения следования, является частично упорядоченным и даже направленным, и в нем определены проекции  $\mathfrak{D}_{\tau}^{\tau'}$  для любых  $\tau' > \tau$ .

Определение 1. Направленное множество всех подразделений данной триангуляции  $\tau_0$  полиэдра  $A = \tilde{\tau}_0$  вместе с определенными в нем проекциями  $\mathfrak{D}_{\tau}^{\tau'}$  называется комбинаторным спектром триангулированного полиэдра  $A = \tilde{\tau}_0$ .



**Определение 2.** Пусть  $A$  — произвольное множество, лежащее в  $R^n$ . Триангуляция  $\tau$  покрывает множество  $A$ , если  $A \subseteq \tilde{\tau}$ . Направленное множество всех триангуляций, покрывающих множество  $A$ , вместе с определенными выше проекциями  $\tilde{\omega}_\tau^\tau$  называется геометрическим спектром множества  $A$ .

Введем, наконец, определение абстрактного спектра. Для этого определим обобщенные симплициальные отображения одного абстрактного полного звездно-конечного симплициального комплекса  $\beta$  в другой  $\alpha$ . Пусть каждой вершине  $e_\beta$  комплекса  $\beta$  соответствует некоторый симплекс  $t_\alpha = \tilde{\omega}_\alpha^\beta e_\beta$  комплекса  $\alpha$  таким образом, что, если вершины  $e_{\beta 1}, \dots, e_{\beta r}$  образуют остов некоторого симплекса  $t_\beta \in \beta$ , то симплексы  $\tilde{\omega}_\alpha^\beta e_{\beta 1}, \dots, \tilde{\omega}_\alpha^\beta e_{\beta r}$  имеют в  $\alpha$  комбинаторную сумму, т. е. являются гранями некоторого симплекса комплекса  $\alpha$ . Сама эта комбинаторная сумма, т. е. симплекс  $t_\alpha \in \alpha$ , остов которого есть теоретико-множественная сумма остовов симплексов  $\tilde{\omega}_\alpha^\beta e_{\beta 1}, \dots, \tilde{\omega}_\alpha^\beta e_{\beta r}$ , обозначается через  $\tilde{\omega}_\alpha^\beta t_\beta$  и определяется как образ симплекса  $t_\beta = |e_{\beta 1} \dots e_{\beta r}|$  при отображении  $\tilde{\omega}_\alpha^\beta$ . Определенные таким образом отображения и называются обобщенными симплициальными отображениями.

**Определение 3.** Абстрактным спектром называется направленное множество  $\Sigma$  абстрактных звездно-конечных симплициальных комплексов  $\alpha, \beta, \dots$  вместе с проекциями, т. е. обобщенными симплициальными отображениями  $\tilde{\omega}_\alpha^\beta$ , определенными для любой пары комплексов  $\alpha, \beta$ , в которой  $\beta > \alpha$ , причем  $\tilde{\omega}_\alpha^\beta$  есть отображение комплекса  $\beta$  в комплекс  $\alpha$  и для любых  $\gamma > \beta > \alpha$  из  $\Sigma$  предполагается выполненным следующее условие «слабой транзитивности»: для произвольной вершины  $e_\gamma \in \gamma$  симплекс  $\tilde{\omega}_\alpha^\beta \tilde{\omega}_\beta^\gamma e_\gamma$  есть собственная или несобственная грань симплекса  $\tilde{\omega}_\alpha^\gamma e_\gamma$ .

**Замечание 1.** Отождествляя симплексы абстрактного комплекса с их остовами (что мы будем постоянно делать в дальнейшем), можем записать условие слабой транзитивности просто в виде

$$\tilde{\omega}_\alpha^\beta \tilde{\omega}_\beta^\gamma e_\gamma \subseteq \tilde{\omega}_\alpha^\gamma e_\gamma.$$

**Замечание 2.** Для комбинаторного и геометрического спектра выполнено даже условие сильной транзитивности

$$\tilde{\omega}_\alpha^\beta \tilde{\omega}_\beta^\gamma e_\gamma = \tilde{\omega}_\alpha^\gamma e_\gamma.$$

Спектры, удовлетворяющие этому условию, называются транзитивными.

Вводя эти определения, П. С. Александров в тех же работах <sup>(1,2)</sup> ставит следующие задачи:

При каких необходимых и достаточных условиях, наложенных на комбинаторные спектры двух полиэдров, соответственно на геометрические спектры двух множеств  $A \subseteq R^n$ ,  $B \subseteq R^m$ , можно утверждать, что эти полиэдры (соответственно эти множества) гомеоморфны между собой?

Ответ требует введения еще одного понятия — понятия конфинальности. Мы говорим, что спектр  $\sigma$  есть конфинальная часть спектра  $\Sigma$  или что спектр  $\sigma$  конфинально дополняется до спектра  $\Sigma$ , если направленное множество комплексов, составляющих спектр  $\sigma$ , является конфинальной частью (в обычном смысле слова) направленного множества комплексов, составляющих спектр  $\Sigma$ , и если проекции  $\tilde{\omega}_\alpha^\beta$  в  $\sigma$  те же, что и в  $\Sigma$ .

После этого мы можем вместе с П. С. Александровым формулировать следующую основную теорему.

**Теорема о гомеоморфизме.** Для того чтобы два множества  $A \subseteq R^n$  и  $A' \subseteq R^{n'}$  были гомеоморфны, необходимо и достаточно, чтобы

их геометрические спектры  $S$  в  $R^n$  и  $S'$  в  $R^{n'}$  имели конфинальные части  $s$  и  $s'$ , которые могут быть конфинально дополнены до одного и того же абстрактного спектра  $\Sigma$ .

Однако П. С. Александров доказывает в <sup>(1,2)</sup> теорему, хотя и звучащую в точности так же, как только что сформулированная, но в которой понятие конфинальности понимается не в том простом и естественном смысле, в каком мы его понимаем в настоящей заметке, а в другом, значительно осложненном. Поэтому П. С. Александров в § 7 своей работы <sup>(2)</sup> ставит задачу доказательства теоремы о гомеоморфизме именно при этом простом понимании термина конфинальности. Эта задача и решается в настоящей заметке. Даем краткое изложение доказательства.

**2. Доказательство теоремы о гомеоморфизме; необходимость.** Под открытым спектром данного пространства  $A$  мы понимаем множество нервов всех звездно-конечных открытых покрытий пространства  $A$  с естественным порядком:  $\beta > \alpha$ , если покрытие  $\beta$  вписано в покрытие  $\alpha$ . (П. С. Александров требует так называемой регулярной вписанности покрытия  $\beta$  в  $\alpha$ , что, однако, излишне.) Проекции определяются как обычно: для  $e_\beta \in \beta$  симплекс  $\partial_{\alpha_i}^{\alpha_i} e_\beta$  определяется как симплекс, определенный всеми  $e_\alpha$ , содержащими множество  $e_\beta$ . Канонические покрытия и канонический спектр определяются так же, как у П. С. Александрова, и так же доказываем, что некоторая мультипликация открытого спектра множества  $A \subseteq R^n$  содержит в качестве конфинальной части канонический спектр этого множества, которой в свою очередь является конфинальной частью его геометрического спектра. Необходимость условия, содержащегося в теореме гомеоморфизма, отсюда сразу следует.

**3. Доказательство теоремы о гомеоморфизме; достаточность.** План доказательства тот же, что у П. С. Александрова: вводится то же понятие пространства данного спектра; доказываем, что при переходе от данного спектра к его конфинальной части пространство не меняется, и, наконец, доказываем, что геометрический спектр данного множества  $A$  имеет своим пространством это множество. Достаточность отсюда, очевидно, следует. Однако, так как П. С. Александров пользуется другим понятием конфинальности, чем мы, то мы должны заново доказать:

*Основное предложение. Пространство любого спектра гомеоморфно пространству всякой его конфинальной части.*

Отметим, что при нашем доказательстве мы совершенно не пользуемся введенным П. С. Александровым понятием «проекционного множества» (см. <sup>(2)</sup>, § 1), а рассуждаем только о нитях (см. <sup>(2)</sup>, § 3) данного спектра. Именно привлечение понятия проекционного множества как промежуточного этапа рассуждений, по-видимому, и вызвало необходимость осложненного понятия конфинальности, от которой мы теперь освобождаемся.

Основное предложение содержится в совокупности двух следующих лемм:

*Лемма 1. Оставляя в нити спектра  $\Sigma$  лишь вершины, принадлежащие комплексам  $\alpha' \in \sigma$ , получим нить спектра  $\sigma$ .*

*Лемма 2. Пополняя нить  $\xi'$  спектра  $\sigma$  всеми проекциями ее элементов, получаем множество  $\xi$ , являющееся нитью спектра  $\Sigma$ .*

Лемма 1 доказывается без затруднений непосредственной проверкой.

Для доказательства леммы 2 рассмотрим произвольное конечное подмножество  $e_{\alpha_1}, \dots, e_{\alpha_s}$  множества  $\xi$ . Если  $e_{\alpha_i} \in \xi'$ , положим  $\alpha'_i = \alpha_i$ ,  $e_{\alpha'_i} = e_{\alpha_i}$ .

Если  $e_{\alpha_i} \notin \xi'$ , возьмем какое-нибудь  $e_{\alpha'_i} \in \alpha'_i > \alpha_i$  под условием  $e_{\alpha_i} \in \partial_{\alpha'_i}^{\alpha'_i} e_{\alpha'_i}$ .

В результате получим элементы  $e_{\alpha'_1}, \dots, e_{\alpha'_s}$  нити  $\xi'$ . Для них выбираем такое  $\alpha'_0 \in \sigma$ , чтобы для любого  $e_{\alpha'_0} \in \xi' \cap \alpha'_0$  было

$$e_{\alpha'_1} \in \bar{\omega}_{\alpha'_1}^{\alpha'_0} e_{\alpha'_0}, \dots, e_{\alpha'_s} \in \bar{\omega}_{\alpha'_s}^{\alpha'_0} e_{\alpha'_0}.$$

Тогда

$$e_{\alpha'_i} \in \bar{\omega}_{\alpha'_i}^{\alpha'_0} e_{\alpha'_0} \subseteq \bar{\omega}_{\alpha'_i}^{\alpha'_0} \bar{\omega}_{\alpha'_0}^{\alpha'_0} e_{\alpha'_0} \subseteq \bar{\omega}_{\alpha'_i}^{\alpha'_0} e_{\alpha'_0}, \quad i = 1, 2, \dots, s,$$

откуда и следует, что  $\xi$  есть нить спектра  $\Sigma$ .

Теорема о гомеоморфизме этим доказана.

Условие для гомеоморфизма для двух триангулированных полиэдров получается из общей теоремы о гомеоморфизме заменой в ее формулировке геометрических спектров комбинаторными.

Следующая задача (сообщенная мне П. С. Александровым), по-видимому, является очень трудной.

Остается ли теорема о гомеоморфизмах (хотя бы в частном случае полиэдров) верной, если в ее формулировке под спектром понимать всегда лишь транзитивный спектр?

К этой задаче приходим потому, что как геометрический, так и комбинаторный спектры являются транзитивными, поэтому естественно требовать транзитивности и от спектра, являющегося конфинальным пополнением конфинальных частей геометрических или комбинаторных спектров.

Кафедра высшей геометрии и топологии  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
20 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. С. Александров, ДАН, 97, № 5, 757 (1954). <sup>2</sup> П. С. Александров, Тр. Моск. матем. общ., 4, 405 (1955).



В. В. ЛАВРОВ

# ПРИРОДА МАСШТАБНОГО ЭФФЕКТА У ЛЬДА И ПРОЧНОСТЬ ЛЕДЯНОГО ПОКРОВА

(Представлено академиком Л. И. Седовым 20 V 1958)

Масштабный эффект у льда, как и других материалов, заключается в том, что при испытании образцов больших размеров получаются меньшие значения предела прочности и наоборот. Так, например, при одной и той же температуре величина временного сопротивления на изгиб  $\sigma$  балки, выпиленной на всю толщину ледяного покрова  $h = 34$  см, составляет  $9,0$  кГ/см<sup>2</sup>

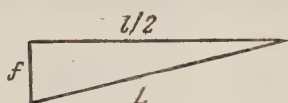


Рис. 1

а вырезанных из нее (из сломанных половинок) образцов сечением  $4,4 \times 4,5$  см составляет в среднем  $23,2$  кГ/см<sup>2</sup>.

Ни одна из предложенных гипотез о природе масштабного эффекта применительно к льду не согласуется с опытом. Статистическую же теорию прочности проверить на практике весьма затруднительно из-за отсутствия сведений о среднем числе неоднородностей, приходящихся на  $1$  см<sup>3</sup> материала.

Разрушение льда в опытах на изгиб или на растяжение при любых температурах происходит по типу разрушения хрупких материалов и практически мгновенно. Оно начинается, по-видимому, в той части нижней поверхности образца, где имеется наиболее слабое (дефектное) место. Независимо от характера дефекта рассмотрим следующую схему работы балки и вырезанного из нее образца.

Под действием силы  $P$  балка прогнется, отчего ее длина  $l$  получит некоторое приращение  $\Delta l$ . При малой величине стрелы прогиба  $f$  (сотые доли миллиметра) кривизна упругой линии крайне незначительна, а потому приращение  $\Delta l/2$  может быть определено как разность между длиной гипотенузы и длиной катета (рис. 1)\*

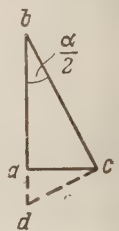


Рис. 2

$$\frac{\Delta l}{2} = L - \frac{l}{2} = \sqrt{f^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2} - \frac{l}{2}. \quad (1)$$

Поскольку сопротивление растягивающим напряжениям дефектного места меньше прочности других сечений по длине образца, можно считать, что в первом приближении приращение  $\Delta l$  является результатом расхождения (поворота) смежных плоскостей кристаллической решетки дефектного места на некоторый угол  $\alpha$  (рис. 2)\*.

На рис. 2  $\Delta l/2 = dc$ , однако, в силу малой кривизны упругой линии допустимо принять  $\Delta l/2 = ac$ , а вместо  $f = bd$  приближенно считать  $f = ab$ .

При такой схеме работы материала его прочность будет определяться величиной сил связи молекул в точке  $b$ , т. е. в основании дефекта. Так как

\* На рис. 2, так же как и на рис. 1, рассматривается половина балки.

эта величина является физической характеристикой данного материала, то она не может зависеть от размера образцов, а в таком случае разрушение как малых, так и больших образцов должно происходить при постоянной величине угла  $\alpha$  или, точнее,  $\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}$ :

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = \frac{ac}{ab} = \frac{\Delta l}{2ab},$$

где  $ab$  — линейный размер дефекта.

Поскольку линейный размер дефекта для данного вида материала есть величина в среднем достаточно постоянная, а при рассматриваемом нами одном и том же месте перелома балки строго постоянная, перелом образцов (балок) происходит при одном и том же значении  $\Delta l$  крайнего растягиваемого слоя и при одном и том же значении истинного напряжения в основании дефекта  $\sigma_b$  независимо от размера образцов. Однако при расчете по обычным формулам сопротивления материалов мы получаем значение не истинного напряжения  $\sigma_b$ , а напряжения крайнего растягиваемого волокна, вызывающего, как говорилось выше, расхождение на угол  $\alpha$  плоскостей решетки дефектного места. Постоянство величины абсолютного удлинения  $\Delta l$  у образцов любого размера требует различия у них величины относительного удлинения  $\Delta l/l$ , а следовательно, и величины нормальных напряжений, вызывающих эти удлинения. Чем больше размер образца, тем меньше относительное удлинение, при котором будет происходить разрушение, и тем меньше расчетное значение предела прочности. Это значение нетрудно получить, пользуясь выражениями для стрелы прогиба и величины нормальных напряжений свободно опертой балки:

$$f = \frac{Pl^3}{48EI}; \quad \sigma = \frac{3Pl}{2bh^2}.$$

Отметив величины, относящиеся к малому образцу, индексом 1, а величины, относящиеся к большому, — индексом 2, после несложных преобразований получим

$$\sigma_2 = \sigma_1 \frac{l_1^2 h_2}{l_2^2 h_1} \frac{f_2 E_2}{f_1 E_1}. \quad (2)$$

Величина модуля Юнга или, точнее, коэффициента пропорциональности  $E$ , как показывает опыт, от размера образцов не зависит, т. е.  $E_1 = E_2$ ; тогда, учитывая, что

$$\begin{aligned} f_2 &= \sqrt{L_2^2 - \left(\frac{l_2}{2}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{l_2}{2} + \frac{\Delta l_1}{2}\right)^2 - \left(\frac{l_2}{2}\right)^2} = \\ &= \sqrt{\left(\sqrt{f_1^2 + \left(\frac{l_1}{2}\right)^2} - \frac{l_1}{2} + \frac{l_2}{2}\right)^2 - \left(\frac{l_2}{2}\right)^2}, \end{aligned} \quad (3)$$

будем иметь

$$\sigma_2 = \sigma_1 \frac{l_1^2 h_2}{l_2^2 h_1} \frac{\sqrt{\left(\sqrt{f_1^2 + \left(\frac{l_1}{2}\right)^2} - \frac{l_1}{2} + \frac{l_2}{2}\right)^2 - \left(\frac{l_2}{2}\right)^2}}{f_1}. \quad (4)$$

В табл. 1 приводятся результаты сравнения значений  $\sigma_2$ , вычисленных по формуле (4), с определенными фактически\*. Согласие опытных значений  $\sigma_2$  с теоретическими следует признать вполне удовлетворительным.

Таким образом, причиной масштабного эффекта у льда является совместное влияние механизма разрушения и геометрического фактора. Вследствие

\* Хотя в формулу (4) не входит ширина образцов, однако для льда лучше брать образцы квадратного сечения.

того, что разрушение образцов происходит не одновременно по всему сечению и начинается независимо от их размеров при одних и тех же значениях абсолютного удлинения крайних растягиваемых слоев, величина относительной деформации, а следовательно, и вызывающих эти деформации нормальных напряжений у образцов более крупных меньше, чем у малых.

Предложенное объяснение природы масштабного эффекта представляет практический интерес в том отношении, что позволяет на основании лабораторных испытаний тонких пластин льда или малых образцов вычислить

Таблица 1

№ п.п.	Исходные данные				$l_2$ , см	$h_2$ , см	$\sigma_2$	
	$l_1$ , см	$h_1$ , см	$f_1$ , см	$\sigma_1$ , кг/см <sup>2</sup>			вычислен.	средн. определен.
1	36,0	4,0	0,013	19,0	80,0	11,0	14,8	13,7
2	80,0	11,0	0,020	13,7	20,0	2,3	22,9	23,7
3	35,0	4,5	0,013	23,2	250,0	34,0	8,8	9,0
4	35,0	4,5	0,013	23,2	64,0	8,0	16,0	14,5

предел прочности на изгиб естественного ледяного покрова различной толщины. При толщинах последнего от 1 м и более эту величину трудно определить непосредственно, поэтому она до сих пор оставалась неизвестной. В расчетах ошибочно принимается одинаковой для любых толщин льда, т. е. без учета масштабного эффекта.

Для вывода формулы, аналогичной соотношению (4), воспользуемся выражениями\* для прогиба  $f$  бесконечной центрально загруженной пластины на упругом основании и величины максимальных растягивающих напряжений на нижней поверхности пластины

$$f = \frac{P}{8k\sqrt{m^2 E h^3 / 12(m^2 - 1)}}; \quad \sigma = 0,275(1 + \nu) \frac{P}{h^2} \lg \left( \frac{E h^3}{k b^4} \right).$$

Поступая точно так же, как при выводе формулы (4), окончательно получим

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_1 \lg(E_2 h_2^3 / k_2 b_2^4)}{f_1 \lg(E_1 h_1^3 / k_1 b_1^4)} \sqrt{\frac{h_1 [(V f_1^2 + r_1^2 - r_1 + r_2)^2 - r_2^2]}{h_2^4}}. \quad (5)$$

Здесь  $\sigma_2$  — предел прочности на изгиб и  $h_2$  — толщина ледяного покрова;  $\sigma_1$  — предел прочности на изгиб и  $h_1$  — толщина пластины лабораторного льда;  $f_1$  — прогиб лабораторной пластины к моменту разрушения.

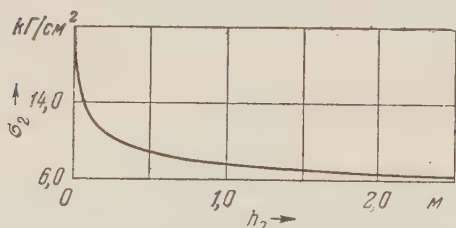


Рис. 3. Изменение предела прочности ледяного покрова при изменении его толщины

$E_1 = E_2 \cong 50\,000$  кг/см<sup>2</sup>;  $K_2 = K_1 = 0,001$  кг/см<sup>3</sup> — жесткость основания;  $b_1$  и  $b_2$  — радиусы расщепления нагрузки;  $r_1$  и  $r_2$  — расстояния от точки приложения нагрузки (центра пластины) до того места, где ордината упругой поверхности в первый раз обращается в нуль, причем

$$r = 3,92 \sqrt{\frac{m^2 E h^3}{12(m^2 - 1)}},$$

\* Здесь, как и для образцов, мы пользуемся выражениями упругой стрелы прогиба, что при кратковременности нагружения (несколько секунд), как показывает опыт, вполне допустимо и для случая разрушения льда. Нарастание деформации образца или пластин прямо пропорционально возрастанию нагрузки, хотя величина  $E$  в этом случае имеет смысл не модуля упругости, а коэффициента пропорциональности.



где  $m$  — величина, обратная коэффициенту Пуассона. Величина  $r$  у пластины аналогична величине  $l/2$  у образцов.

На рис. 3 представлена кривая  $\sigma_2 = \varphi(h_2)$  для пресного льда при отрицательных температурах, полученная на основании подсчетов по формуле (5), исходя из следующих данных:  $\sigma_1 = 21$  кГ/см<sup>2</sup>;  $h_1 = 0,35$  см;  $b_1 = 0,16$  см;  $f_1 = 0,225$  см;  $E_1 = E_2 = 50\,000$  кГ/см<sup>2</sup>;  $m = 3$ . Радиус распределения нагрузки увеличился пропорционально толщине.

Реальность значений  $\sigma_2$ , которые дает кривая, подтверждается непосредственными определениями предела прочности на изгиб балок, выпиленных на всю толщину ледяного покрова, например, данными для балки толщиной  $h = 34$  см в табл. 1 (различие 10%), а также результатами испытаний ледяных консольных балок. Средняя величина  $\sigma$  такого рода балок при отрицательных температурах и толщине ледяного покрова  $h = 65$  см составляет примерно 8,4 кГ/см<sup>2</sup> (с учетом специально определенной поправки на концентрацию напряжений в углах), что отличается от значения по кривой на 0,2 кГ/см<sup>2</sup>.

Однако определять прочность ледяного покрова по тонким пластинам лабораторного льда менее удобно, чем по малым образцам. Поэтому для практических целей рекомендуется пользоваться формулой (4), в которой размер  $l_2$  следует брать из графика, представленного на рис. 4. На нем  $l_2$  возрастает не прямо пропорционально толщине  $h_2$ , а в соответствии с законом изменения величины  $r$  у пластин льда. Значения  $l_2$  были подсчитаны, исходя из известных значений  $\sigma_1$ ,  $l_1$ ,  $h_1$ ,  $f_1$ ,  $h_2$  и заданных (в соответствии с графиком рис. 3), значений  $\sigma_2$ .

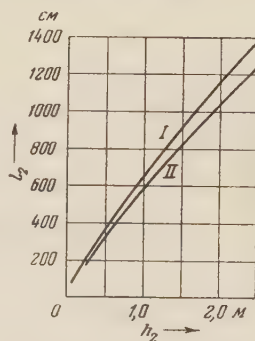


Рис. 4. Зависимость  $l_2$  от  $h_2$ , когда вычисление производится по образцам с размерами  $l_1 = 36$  см,  $h_1 = 4$  см (I) и  $l_1 = 86$  см,  $h_1 = 11$  см (II).



М. С. ПЕСИН и И. Л. ФАБЕЛИНСКИЙ

## ДИСПЕРСИЯ СКОРОСТИ ЗВУКА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГИПЕРЗВУКА В ЖИДКОСТЯХ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 24 V 1958)

I. Изучению дисперсии скорости звука в жидкостях посвящались и продолжают посвящаться многочисленные исследования<sup>(1)</sup>, что объясняется большим физическим интересом проблемы, а также тем, что за исключением уксусной и пропионовой кислот<sup>(2-4)</sup> и в последнее время сероуглерода<sup>(5)</sup> в маловязких жидкостях не удается обнаружить дисперсии скорости звука в ультразвуковом диапазоне частот ( $10^6$ — $10^8$  гц).

Квадратичная зависимость коэффициента поглощения звука  $\alpha$  от частоты звука  $f$  в таких маловязких жидкостях, как бензол, четыреххлористый углерод и многие другие, сохраняющаяся до самых высоких звуковых частот, на которых были выполнены опыты ( $f \sim 200$  Мгц), заставляет думать, что дисперсия скорости должна выявиться у этих жидкостей на еще более высоких звуковых частотах ( $10^9$ — $10^{10}$  гц). Искусственное генерирование и передача в жидкость таких звуковых волн встречает пока непреодолимые затруднения. Поэтому целесообразно определить из исследования тонкой структуры линии Релея скорость гиперзвука (частота  $10^{10}$  гц) и, сравнивая ее со значениями скорости ультразвука в тех же жидкостях при тех же условиях, сделать количественные заключения о дисперсии скорости звука. Попытки такого исследования были предприняты давно<sup>(6-8)</sup>, однако только в последнее время этот метод дал первые обнадеживающие результаты<sup>(9-11)</sup>.

II. Точность определения скорости гиперзвука из измерения расстояния между компонентами тонкой структуры линии рассеянного света в жидкостях пока не превышает 2—5%, т. е. гораздо ниже точности современных методов определения скорости звука. Поэтому такие опыты дают возможность обнаружить только очень заметную величину дисперсии скорости звука.

Oриентировку в отборе веществ, в которых можно надеяться обнаружить заметную дисперсию скорости звука, могут дать следующие соображения.

Из формул релаксационной теории<sup>(12)</sup> с учетом одного времени релаксации и определения второго коэффициента вязкости, как нетрудно видеть, следует, что дисперсия скорости звука определяется соотношением

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\alpha_{\eta} v}{f^2 (2\pi)^2 \tau} \left[ \frac{\alpha_{\text{изм}}}{\alpha_{\eta}} - 1 \right], \quad (1)$$

где  $\alpha_{\text{изм}}$  и  $\alpha_{\eta} = \frac{(2\pi)^2 f^2}{2v^3 \rho} \frac{4}{3} \eta$  — соответственно измеренные и вычисленные с учетом только первого коэффициента вязкости  $\eta$  коэффициенты поглощения звука частоты  $f$ ;  $\tau$  — время релаксации второго коэффициента вязкости  $\eta'$ . Коэффициент поглощения, обусловленный вторым коэффициентом вязкости  $\alpha_{\eta'}$ , определяется из условия  $\alpha_{\eta'} = \alpha_{\text{изм}} - \alpha_{\eta}$ . Скорость звука



$v = 1/2(v_{\infty} + v_0)$ , где  $v_{\infty}$  — скорость звука за областью релаксации,  $v_0$  — скорость ультразвука.

Из формулы (1) следует, что дисперсия тем больше, чем больше  $\alpha_{\text{изм}}/\alpha_{\eta}$ , или, что то же, чем больше  $\eta'$  при данном  $\tau$ . Так например, для изученных раньше (<sup>9-11</sup>) сероуглерода, бензола и четыреххлористого углерода  $\alpha_{\text{изм}}/\alpha_{\eta}$  имеют соответственно значения 280; 103 и 25, а  $\tau < \frac{1}{2\pi f} \approx 10^{-9}$  сек. для бензола и  $\tau = 26 \cdot 10^{-10}$  сек. для сероуглерода, поэтому в этих веществах можно было ожидать заметной дисперсии скорости звука, и она действительно была обнаружена (<sup>9-11</sup>). В настоящей работе изучались бромистый метилен, хлористый метилен и хлороформ, так как для них значения отношения  $\alpha_{\text{изм}}/\alpha_{\eta}$  равны соответственно 354; 183 и 40.

Измерения поглощения ультразвука в хлороформе и бромистом метиле-не проведены для частот  $\sim 30$  Мгц. При этой частоте выполняется квадратичный закон для поглощения, поэтому  $\tau \leq \frac{1}{2\pi \cdot 30 \cdot 10^6} = 5,2 \cdot 10^{-9}$  сек., но, по-видимому, в этих жидкостях, для которых  $\eta \sim 2 \cdot 10^{-3}$  пуаз, величина  $\tau$  имеет тот же порядок величины, что и для бензола и четыреххлористого углерода. Поэтому в этих жидкостях также следует ожидать заметной дисперсии скорости звука.

В хлористом метиле-не Андре (<sup>13</sup>) недавно обнаружил сильную зависимость  $\alpha/f^2$  от частоты в интервале 7,54—209 Мгц. Из этих данных Андре находит частоту релаксации  $f_c = \frac{1}{2\pi\tau} = 170$  Мгц, следовательно,  $\tau = 9,3 \cdot 10^{-10}$  сек., откуда, согласно (1), можно ожидать дисперсии звука более 5%.

III. Исследование проводилось на установке, описанной раньше (<sup>14</sup>). Использовался эталон Фабри — Перо с промежутком между интерференционными зеркалами в 5 мм, скрещенный со спектрографом ИСП-51. Фокус камерного объектива 60 см. В качестве возбуждающего света использовалась линия 4358 Å ртутного спектра в дуге низкого давления, жидкости были получены в запаянных ампулах с квалификацией «чистый».

Скорость гиперзвука рассчитывалась по формуле

$$v = c\Delta\nu, \quad (2)$$

где  $c$  — скорость света,  $\Delta\nu$  — частотное смещение компонент (компоненты Мандельштама — Бриллюэна) и длина волны гиперзвука  $\Lambda = \frac{\lambda}{2n \sin \vartheta/2}$  (здесь  $\lambda$  — длина волны света,  $n$  — коэффициент преломления и  $\vartheta$  — угол рассеяния).

Результаты измерения скорости гиперзвука приведены в табл. 1 и 2. Каждый снимок обрабатывался несколько раз и приведенные значения средние из нескольких измерений\*.

Таблица 1

Скорость гиперзвука в хлористом метиле-не при 20°  
(скорость ультразвука  $v_0 = 1092$  м/сек)

№№ снимков	1	2	3	6	7	Средн.
Скорость гиперзвука в м/сек	1257	1255	1235	1220	1259	$1245 \pm 36$
$\Delta v/v = 12,3\%$						

Таблица 2

Скорость гиперзвука в бромистом метиле-не при 24°  
(скорость ультразвука  $v_0 = 971$  м/сек)

№№ снимков	2	3	4	6	7	Средн.
Скорость гиперзвука в м/сек	1106	1106	1121	1087	1074	$1099 \pm 30$
$\Delta v/v = 11,6\%$						

\* В настоящей работе, как и в работах (<sup>9-11</sup>), наблюдалась некоторая разница в величине  $\Delta\nu$  для стоксовой и антистоксовой компонент Мандельштама — Бриллюэна. Причина этого явления пока остается невыясненной.

Компоненты Мандельштама — Бриллюэна в хлороформе не так резки, как в двух других изученных жидкостях, поэтому для хлороформа можно говорить лишь об оценке величины скорости и дисперсии звука\*. Согласно такой оценке  $v \sim 1200$  м/сек,  $\Delta v/v \sim 17\%$ ,  $\tau \sim 0,6 \cdot 10^{-10}$  сек и  $\alpha \sim 5 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>.

Экспериментальные значения  $\Delta v/v$  дают возможность определить все параметры распространения гиперзвука (<sup>12</sup>). Результаты такого определения приведены в табл. 3.

Таблица 3

Вещество	$n$	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^3$	$\eta \cdot 10^{-3}$ пуаз	$\eta'$ пуаз	$\tau \cdot 10^{10}$ сек.	$f_c = \frac{1 \cdot 10^8}{2\pi\tau}$ гц	$\alpha \eta \cdot 10^{-3}$ см <sup>-1</sup>	$\alpha \eta' \cdot 10^{-3}$ см <sup>-1</sup>	$\alpha \cdot 10^{-3}$ см <sup>-1</sup>	$\alpha \lambda$
Хлористый метилен	1,4237	12,3	4,03	1,1	3,3	4,8	6,1	4,3	10,4	0,26
Бромистый метилен	1,5446	11,6	1,4	0,65	1,2	13,3	1,6	12,6	14,2	0,28

Такие определения правильны, если релаксационный процесс, ответственный за поглощение звука, может описываться одним временем релаксации. Если же явление характеризуется двумя и большим числом времен релаксаций, то определение  $\tau$  на основании формулы (1) и измеренной  $\Delta v/v$  незаконно и должно проводиться по более сложным формулам.

В работе (<sup>13</sup>) указывается, что поглощение в хлористом метиле характеризуется двумя временами релаксации\*\*. Если считать, что это действительно так и что для хлористого метилена  $\tau_1 \simeq 10^{-9}$  сек., то значение  $\tau_2$  должно отличаться от найденного нами по формуле (1) и помещенного в табл. 3. Результаты, полученные в этой работе, так же как результаты (<sup>9-11</sup>), имеют не только самостоятельный интерес, но рассматриваются нами и как сильный аргумент в пользу правильности релаксационной теории.

Во всех случаях жидкостей, где была обнаружена заметная дисперсия скорости звука, поглощение ультразвука, по-видимому, полностью обусловлено релаксационным механизмом.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
24 V 1958

Воронежский сельскохозяйственный институт

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Бергман, Ультразвук, ИЛ, 1956. <sup>2</sup> Б. Г. Шпаковский, ДАН, **18**, 173 (1938). <sup>3</sup> J. Lamb, J. H. Andreae, R. Bird, Nature, **162**, 993 (1948). <sup>4</sup> J. Lamb, D. Nuddart, Trans. Farad. Soc., **46**, 540 (1950). <sup>5</sup> J. H. Andreae, E. L. Hessel, J. Lamb, Proc. Phys. Soc., B **69**, 625 (1956). <sup>6</sup> B. V. R. Rao, Proc. Ind. Acad. Sci., **7**, 165 (1938). <sup>7</sup> B. V. R. Rao, Nature, **132**, 885 (1937). <sup>8</sup> C. S. Venkateswara, Proc. Ind. Acad. Sci., **15**, 371 (1942). <sup>9</sup> И. Л. Фабелинский, О. А. Шустин, ДАН, **92**, 285 (1953). <sup>10</sup> В. А. Молчанов, И. Л. Фабелинский, ДАН, **105**, 248 (1953). <sup>11</sup> И. Л. Фабелинский, Усп. физ. наук, **63**, 355 (1957). <sup>12</sup> М. А. Леонтович, Л. И. Мандельштам, ЖЭТФ, **7**, 438 (1937). <sup>13</sup> J. H. Andreae, Proc. Phys. Soc., B, **70**, 71 (1957). <sup>14</sup> И. Л. Фабелинский, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 538 (1953).

\* В дальнейшем предполагается изучить тонкую структуру линии рассеяния в хлороформе на более узкой возбуждающей линии.

\*\* Если по данным Андре построить кривую поглощения на длину волны  $\alpha \lambda$  в функции частоты  $f$ , то последняя экспериментальная точка ляжет до максимума кривой. Грубая экстраполяция показывает, что частота релаксации  $f_c = \frac{1}{2\pi\tau} \simeq 300-320$  Мгц и  $\tau \simeq 5 \cdot 10^{-10}$  сек., однако эти параметры не описывают наблюдаемых (<sup>13</sup>) частотных измерений  $\alpha/f^2$ , что, по-видимому, и свидетельствует о невозможности описать явление одним временем релаксации.

В. С. КОРОТКЕВИЧ

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАНКТОНА ИНДИЙСКОГО СЕКТОРА АНТАРКТИКИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 21 V 1958)

Для настоящей работы использован материал 779 сетяных проб, собранных во время II рейса Комплексной антарктической экспедиции АН СССР дизельэлектрохода «Обь» автором совместно с К. В. Беклемишевым в Индийском океане с 14 I по 19 IV 1957 г. на 125 станциях в слое 500 — 0 м. Сбор и обработка планктона производились теми же методами, что и в I рейсе (1956 г.) (2). В отличие от последнего, во II рейсе (по предложению Зоологического института АН СССР) сетью Нансена облавливался горизонт 200 — 0 м (вместо 100 — 0 м). Предварительная обработка материалов, произведенная на борту судна, позволяет охарактеризовать особенности распределения и биомассу планктона исследованного района и сравнить его с районом работ I рейса «Оби» и с планктоном вод северного полушария. За время работ II рейса было осуществлено шесть меридиональных разрезов, соединенных широтными. Два крайних меридиональных разреза доведены от берегов Антарктиды до 35° ю. ш., остальные — до 60—55° ю. ш. Планктон исследованного района изучен мало. В трудах отдельных экспедиций («Дисковери», «Челленджер», «Вальдивия» и «Гаусс») имеются лишь систематические работы по некоторым группам планктонных организмов. Общая характеристика распределения планктона в этом районе отсутствует. Благодаря этому материалы, собранные в период работ II рейса «Оби», представляют особый интерес.

Исследованиями были охвачены антарктическая, южная умеренная, или нотальная, и частично тропическая биогеографические области. Исследования производились в период от ранней биологической весны до поздней осени. Смена сезонов происходила так же, как и в северных полярных морях (1). Наиболее полно была обследована антарктическая область, температура воды в пределах которой колебалась от  $-1,5^{\circ}$  до  $+2^{\circ}$ , соленость — около  $34^{\circ}/_{00}$  \*. Для зоопланктона этой области характерно наличие *Calanus acutus*, *C. propinquus*, *Rhincalanus gigas*, *Metridia gerlachei*, *Euphausia superba* и др. Три первых вида преобладали над остальными. Наиболее широко распространенным был *Rh. gigas*, который на V разрезе в начале лета встречался до субантарктической конвергенции, в летний же период северная граница его ареала доходила лишь до антарктической конвергенции. Южная граница этого рачка располагалась на расстоянии около 100 км от берега. Только в заливе Олаф-Прюдс, — где была высокая поверхностная температура воды ( $2,7^{\circ}$ ), а планктон находился уже в летнем состоянии, в то время как в прилежащих участках моря температура воды была низкая, а планктон еще в весеннем состоянии, — *Rh. gigas* был встречен вблизи берега (рис. 1). Обычно этот рачок отсутствовал в слое 50—0 м, и лишь в южной части своего ареала он опускался ниже 100 м. *C. acutus* и *C. propinquus* были распространены от берегов Антарктиды до антарктической конвергенции (рис. 1), которая является границей между антарктической и нотальной областями. В районе последней оба рачка опускались в нижние горизонты

\* Все гидрологические данные приводятся по отчету Гидрологического отряда II рейса Морской комплексной антарктической экспедиции.



вместе с холодными и тяжелыми поверхностными антарктическими водами, не выходя за пределы последних, благодаря чему и тот и другой виды могут служить индикатором этих вод. В южной умеренной области температура воды изменялась по направлению с юга на север от 5 до 13°. Для этой области характерно присутствие *Calanus simillimus*, *Limacina helicina*, *Eucalanus*, *Pleuromamma robusta* и др. *C. simillimus* в период биологического лета заходил далеко на юг в воды антарктической области (VI разрез, рис. 1). К северу от нотальной области располагается тропическая область с температурой воды на поверхности до 30°. Для нее характерны количест-

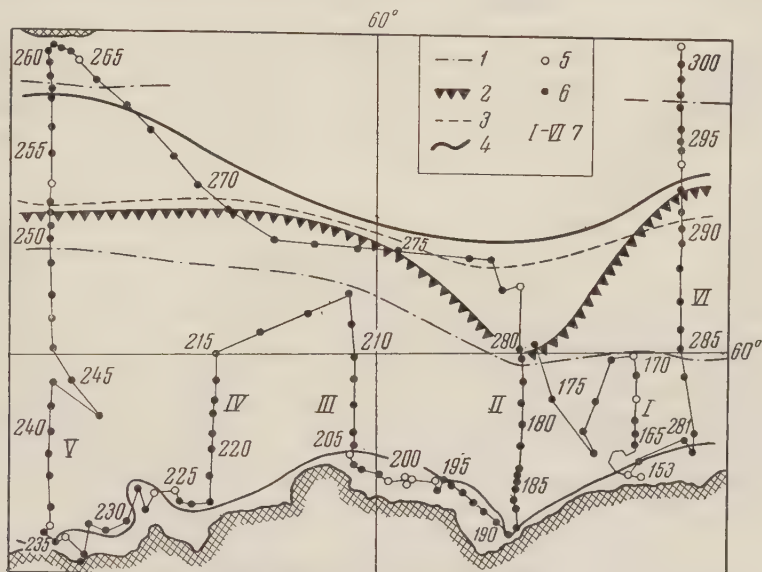


Рис. 1. Распределение отдельных компонентов планктона в слое 500—0 м. 1 — *Calanus simillimus*, 2 — *C. propinquus*, 3 — *C. acutus*, 4 — *Rhincalanus gigas*, 5 — местоположение океанологических станций, 6 — местоположение станций, на которых были взяты пробы сетями Джеди и Нансена, 7 — номера разрезов

венная бедность и большое видовое разнообразие планктона, которое увеличивалось по мере повышения температуры воды и продвижения на север. К *Limacina balea*, *Pyrosoma* и *Radiolaria*, появившимся первыми, прибавились *Atlanta*, *Sapphirina*, *Lucifer* и др. Представители поверхностного макропланктона — *Porpita*, *Glaucus*, *Janthina*, *Phylliroe*, *Salpa* и др., — встречались редко и в небольшом количестве. На границах между биогеографическими областями, которые представляют собой обширные переходные зоны, проходящие вдоль антарктической и субантарктической конвергенциями, благодаря мощным вихревым движениям водных масс, вызывающим перемешивание и поднятие глубинных и опускание поверхностных вод, происходило смешение разнородных в зоогеографическом отношении видов. Например, на станциях №№ 256 и 292 к субантарктическому планктону примешивались соответственно тропические формы — *Limacina balea* и *Atlanta* и антарктические — *C. acutus* и *Rh. gigas*.

Планктон по всей исследованной акватории в слое 100—0 м распределялся более или менее равномерно (рис. 2). Вес сырого сестона\* колебался от 0,02 до 8,10 г/м³, в среднем он не превышал 0,50 г/м³. Максимальные величины его были отмечены в районе между 60°30' и 66°30' ю. ш. и 76 и 88° в. д. (северо-западнее Западного ледника). Минимальный вес планктона был обнаружен в районе антарктической дивергенции на III и IV разрезах, местами в районах конвергенций и в тропиках. Для тропической области вообще

\* Вес сырого сестона определялся по материалам сети Джеди (из сита № 38) с диаметром входного отверстия 37 см.

характерна количественная бедность планктона ( $0,10 \text{ г/м}^3$ ), зато качественно он значительно богаче, чем в умеренной и антарктической областях. Увеличение веса планктона в последних обуславливалось, как правило, обильным развитием фитопланктона, представленного в основном диатомовыми водорослями: *Coscinodiscus*, *Thalassiothrix*, *Chaetoceros*, *Rhizosolenia*, *Corethron*, *Fragilaria* и др. Лишь на станциях №№ 215 и 263 при весе

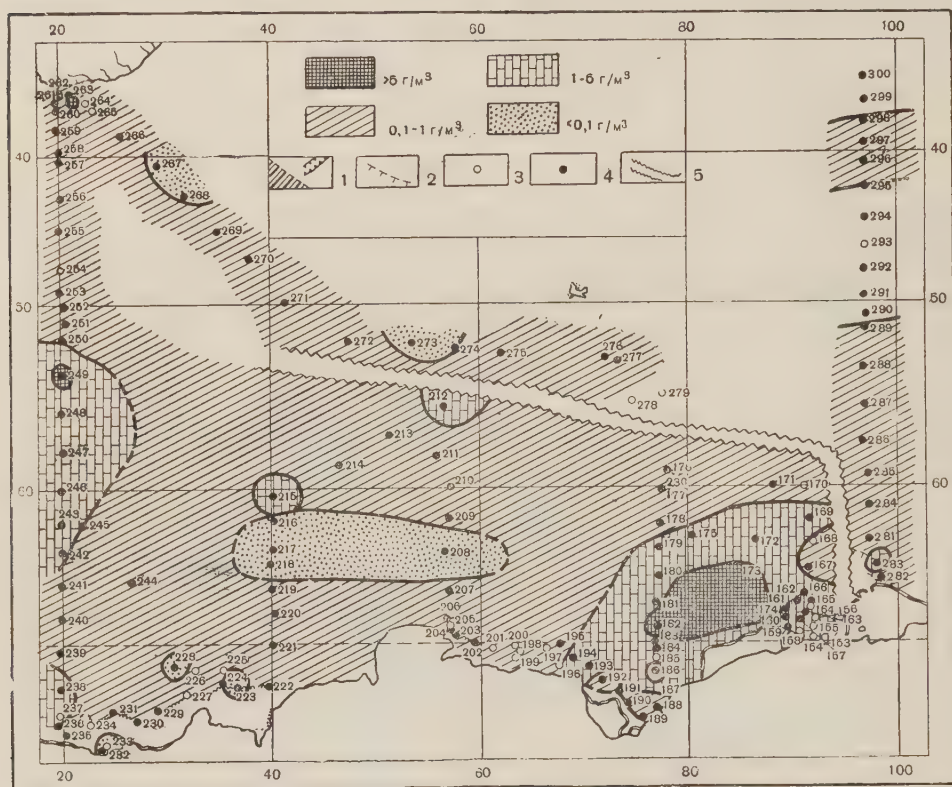


Рис. 2. Распределение биомассы сырого сестона для слоя 100 — 0 м. 1 — граница плавающих льдов, 2 — кромка молодого льда, 3 — местоположение океанологических станций, 4 — местоположение станций, на которых были взяты пробы сетью Джеди, 5 — граница районов станций, взятых в разные сезоны года

сырого сестона соответственно  $3,20$  и  $6,90 \text{ г/м}^3$  оно было вызвано скоплением *Salpa fusiformis*, где на  $1 \text{ м}^3$  воды приходилось до 54 экземпляров этих животных. Вообще же в период работ вес зоопланктона был невелик. В субантарктических водах наибольшие скопления давал *Calanus simillimus*. На станции № 255 численность его в слое 25—10 м равнялась  $453 \text{ экз/м}^3$ , а вес сырого сестона в этой пробе был  $0,7 \text{ г/м}^3$ . Для количественной характеристики зоопланктона рассмотрим станции, бедные фитопланктоном\*. На этих станциях вес сырого сестона в слое 100—0 м варьировал от  $0,02$  до  $3,20 \text{ г/м}^3$ . В среднем он составлял  $0,376 \text{ г/м}^3$ , т. е. приближался к среднему весу сестона зоны, бедной фитопланктоном, обнаруженной в I рейсе, где он равнялся  $0,317 \text{ г/м}^3$ . Если же учесть, что сеть Джеди плохо улавливает евфаузиид, которые встречались в некоторых районах в огромном количестве, станет ясно, что масса кормового планктона на самом деле значительно выше. В исследованном нами районе наблюдались два максимума развития зоопланктона — у кромки дрейфующих льдов и в поясе между  $61^\circ 31'$  и  $58^\circ 05'$  ю. ш. В восточной части последнего было найдено скопление *Cal-*

\* При анализе зоопланктона не учитывались вертикальные суточные миграции и сезонные изменения.

*pus acutus* и *C. propinquus* с численностью соответственно до 30 и 41 экз/м<sup>3</sup>. Сходное распределение зоопланктона в этом участке было отмечено также и в I рейсе (<sup>2</sup>). Однако зоны, бедной зоопланктоном, обнаруженной Бродским и Виноградовым (<sup>2</sup>) сразу же севернее границы дрейфующих льдов, мы не нашли. Кроме того, наблюдалось небольшое увеличение количества зоопланктона в районе обеих конвергенций и южнее антарктической конвергенции. Последнее отмечалось также и Фокстоном (<sup>5</sup>).

Вертикальное распределение планктона было неравномерное. Наибольшее количество его приходилось на верхние горизонты до 50 м, а затем оно заметно уменьшалось (табл. 1). Особенно резко стратификация планктона была выражена в период биологической весны в зоне, богатой фитопланктоном. В районе конвергенций стратификация сглаживалась, и фитопланктон распределялся равномерно по всей толще 500—

Таблица 1

Глубина, м	Вес сырого сестона, г/м <sup>3</sup>			
	зона, богатая фитопланктоном		зона, бедная фитопланктоном	
	ст. № 173	ст. № 174	ст. № 209	ст. № 255
10—0	27,23	16,54	0,08	0,25
25—10	16,81	14,25	0,05	0,75
50—25	10,74	13,68	0,18	0,27
100—50	0,63	0,32	0,61	0,13
200—100	0,13	0,07	0,12	0,07
500—200	—	0,04	0,07	0,11

0 м. Максимальное развитие планктонных водорослей наблюдалось в антарктической области в период биологической весны. К северу от субантарктической конвергенции фитопланктон почти совсем исчезал, лишь изредка встречались единичные *Rugocystis* и *Ethmodiscus*, еще реже *Coscinodiscus*. На станции № 282, расположенной у кромки молодого льда, наибольшее количество фитопланктона оказалось в слое 200—50 м, на остальных же станциях VI разреза в слое 100—0 м. Такое неравномерное вертикальное распределение фитопланктона является, по-видимому, следствием его различного сезонного состояния. Обилие планктонных водорослей и бедность зоопланктона в верхних слоях характерны для биологической весны и начала лета. К концу лета и осенью водоросли начинают постепенно отмирать и опускаться в нижележащие слои. В отличие от I рейса, в период работ II рейса самое пышное «цветение» фитопланктона было приурочено к водам с температурой от 0 до 1°, в более холодных водах, равно как и в районах, прилегающих к берегам материка и островов, его было мало. В поясе дрейфующих льдов фитопланктон в воде был развит слабо, однако нижняя поверхность льдин была бурого цвета от диатомовых водорослей. В районе антарктической дивергенции планктонные водоросли почти совсем отсутствовали, встречались единичные представители *Rhizosolenia* и *Thalassiothrix*. Это можно, скорее всего, объяснить или поднятием холодных глубинных вод, лишенных фитопланктона, или мощным циклоническим движением вод, которое мешает его развитию.

В результате предварительной обработки было выяснено, что биомасса кормового планктона исследованного района, в особенности антарктической области, значительно выше, чем северо-западной части Тихого океана (<sup>3</sup>), Гренландского и Норвежского морей (<sup>4</sup>). На основании этого мы считаем преждевременным предположение Бродского и Виноградова (<sup>2</sup>) о бедности планктона Индийского сектора Антарктики. В основном распределение планктона в районе исследований I и II рейсов сходно, наблюдались лишь незначительные изменения, связанные, по всей вероятности, с различным сезонным состоянием планктона в период исследований 1956 и 1957 гг.

Зоологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
8 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Г. Богоров, ДАН, 19, № 8 (1938). <sup>2</sup> К. А. Бродский, М. Е. Виноградов, ДАН, 112, № 5 (1957). <sup>3</sup> М. Е. Виноградов, ДАН, 46, № 3 (1954). <sup>4</sup> Е. А. Павштик, Тр. ПИНРО, 9 (1956). <sup>5</sup> P. Foxton, Disc. Rep., 28 (1956).



Н. Л. ДЕЛОНЕ

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К РЕНТГЕНОВСКОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ  
МИКРОСПОР *TRADESCANTIA PALUDOSA* НА РАЗНЫХ ФАЗАХ  
ПЕРВОГО ПОСТМЕЙОТИЧЕСКОГО МИТОЗА

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 23 V 1958)

За последнее время появляется все больше данных в пользу того, что хромосомы по-разному чувствительны к ионизирующим излучениям на разных фазах клеточного цикла; на одних и тех же фазах, но в клетках разных

тканей одного организма или в подобных тканях разных организмов и даже в пределах отдельной хромосомы, по ее длине, в каждый данный момент развития чувствительность к излучениям не одинакова. Кроме того, необходимо твердо установить критерий чувствительности. Это может быть гибель клетки, задержка митоза, мутации, хромосомные перестройки и др. В том случае, если критерием чувствительности является число хромосомных перестроек, наименее чувствительными оказываются клетки в интерфазе и наиболее чувствительными в профазе — метафазе (1-13). Нами была проделана работа по облучению рентгеновскими лучами микроспор традесканции в ранней и поздней интерфазе и профазе первого постмейотического митоза.

Объектом для исследования послужили микроспоры *Tradescantia paludosa* (Anderson, Woodson) клона Сакса ( $2n = 12$ ). Этот объект обладает ря-

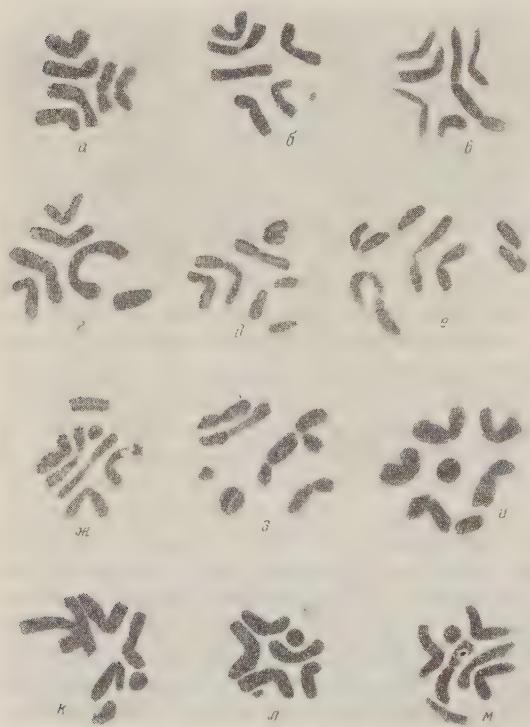


Рис. 1. Метафаза первого постмейотического митоза в микроспорах *Tradescantia paludosa*. а — норма, б — м — хромосомные перестройки, в — фрагмент, г — симметричная транслокация, д, е — дицентрик и фрагмент, ж — два дицентрика и фрагмента, з — центрическое кольцо и фрагмент, и — ацентрическое кольцо

дом неоспоримых преимуществ: фаза первого постмейотического митоза в микроспорах шести пыльников одного бутона проходит относительно

синхронно, этот митоз длится при температуре от 19 до 21° десять дней, в соцветии бутоны находятся в разном состоянии созревания, и, следовательно, при облучении можно одновременно подействовать на клетки в разных фазах митоза. Хромосом в микроспорах *Tradescantia paludosa* шесть (гаплоидное число), они очень крупные (см. рис. 1). Учет перестроек хромосом мы производили в метафазе первого постмейотического митоза на давленных ацетокарминовых препаратах (рис. 1). Зная время от момента облучения до фиксации можно рассчитать, на какую фазу митоза было произведено воздействие, так как известно, сколько времени длится каждая фаза митоза. Таким образом, при облучении клеток за 42 и 44 часа до наступления метафазы мы воздействовали на раннюю профазу, за 60 час.— на позднюю интерфазу и за 116 и 120 час.— на раннюю интерфазу. Учет мы производили в том же митозе, какой подвергли облучению. Воздействие ионизирующих излучений может вызвать замедление отдельных фаз митоза, но при тех дозах, которые мы употребляли в опытах это замедление настолько незначительно, что его можно не принимать во внимание. Облучение мы производили рентгеновскими лучами дозами 200 и 400 г при мощности дозы 41 г/мин. Рентгеновская установка работала при 180 кв и при 15 ма. Применялся медный фильтр толщиной 0,5 мм. Температура при облучении 20°. Весь опыт проходил при 19—20°.

Облучение микроспор *Tradescantia paludosa* показало (табл. 1, рис. 2), что клетки в профазе почти в 2 раза более чувствительны, чем в интерфазе; поздняя интерфаза несколько более чувствительна, чем ранняя. При увеличении дозы облучения возрастание числа дицентриков и колец оказывается большим, чем числа фрагментов. Этого нужно было ожидать,

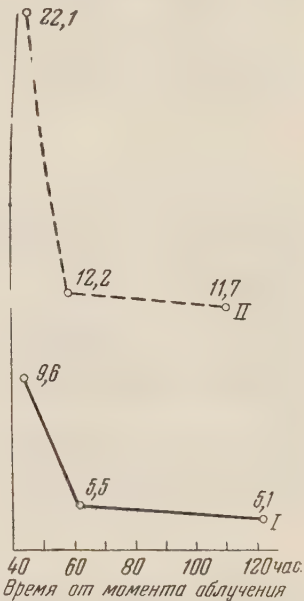


Рис. 2. Процент перестроек хромосом в микроспорах традесканции при облучении дозой 200 г (I) и 400 г (II)

Таблица 1

Перестройки хромосом в микроспорах традесканции при облучении рентгеновскими лучами

Доза, г	Время от момента облучения, час.	Число хромосом	Число перестроек	В том числе			
				фрагментов	дицентриков	колец	
						центрических	ацентрических
200	44	1326	128	96	27	5	—
			9,6±0,26	7,2	2,0	0,4	—
	60	1650	91	73	14	2	2
			5,5±0,18	4,4	0,9	0,1	0,1
	120	3432	175	137	28	7	3
			5,1±0,12	4,0	0,8	0,2	0,1
400	42	2976	658	405	196	39	18
			22,1±0,76	13,6	6,6	1,3	0,6
	60	1890	231	159	49	14	9
			12,2±0,75	8,4	2,6	0,7	0,5
	116	3102	363	267	65	16	15
			11,7±0,58	8,6	2,1	0,5	0,5

Примечание. Над чертой — абсолютное число, под чертой — проценты.

так как известно, что число двуударных перестроек возрастает пропорционально квадрату дозы, а число одноударных — в линейной пропорциональности дозе.

В профазе происходит больше перекомбинаций, чем в интерфазе, на что указывает отношение фрагментов к сумме дицентриков и колец (рис. 3). Дицентрики возникают чаще, чем кольца, в профазе по сравнению с интерфазой. При облучении дозой 200 г отношение дицентриков к кольцам в профазе составляет 5,0, в поздней интерфазе 4,5 и в ранней интерфазе 2,7; при облучении

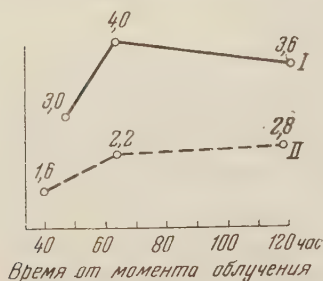


Рис. 3. Отношение числа фрагментов к сумме дицентриков и колец при облучении микроспор традесканции дозами 200 г (I) и 400 г (II)

дозой 400 г — в профазе 3,5, в поздней интерфазе 2,2 и в ранней интерфазе 2,1. Следовательно, обмен между плечами в одной хромосоме происходит чаще в интерфазе, чем в профазе, — вероятно за счет большей длины плечей.

Таким образом, по нашим данным, так же как по данным перечисленных выше авторов, хромосомы в интерфазе оказались менее чувствительны к рентгеновским лучам, чем в профазе, в том случае, когда критерием чувствительности служит число хромосомных перестроек. Причины этой различной радиочувствительности комплексные и зависят от ряда факторов. При развитии клетки изме-

няется ее физиологическое состояние — степень гидратации, число свободных сульфгидрильных групп в восприимчивой форме, активность ферментов, потенциал кислорода, связь РНК с хромосомами, интенсивность обмена белков, количество минеральных элементов и др. От этого может изменяться как прочность связей внутри хромосомы, так и количество свободной энергии в клетке. Факторы, от которых зависит различная радиочувствительность хромосом на разных фазах развития клетки, могут быть следующие:

1. Прочность связей внутри хромосомы может изменяться при прохождении ею фаз развития. В связи с этим может меняться потенциальная способность к разрывам, и, следовательно, число первичных разрывов в хромосоме будет различно.

2. При одном и том же числе первичных разрывов может быть различное число воссоединений фрагментов по старому пути, перекомбинаций в другом порядке и образования «закрытых» фрагментов, не способных ни к воссоединению, ни к перекомбинации. Свободные связи в фрагментах, образовавшихся при разрыве хромосом ионизирующими излучениями, остаются открытыми до тех пор, пока в клетке не появится достаточного количества свободной энергии, необходимой для их соединения. Процессы создания воссоединений, перекомбинаций и «закрытых» фрагментов — это процессы конкурирующие. Мы не в состоянии учесть ни числа первичных разрывов, ни воссоединений. Хромосомные перестройки составляют сумму перекомбинаций и «закрытых» фрагментов. На разных фазах клеточного цикла количество свободной энергии может быть различно, в связи с чем меняется продолжительность состояния, в котором образовавшиеся фрагменты могут быть способны к соединению, а это, в свою очередь, может повлиять на то, какой из конкурирующих процессов (воссоединение, перекомбинация или «закрытие») приобретает преимущество.

3. Расщепление хромосомы на хроматиды и полухроматиды увеличивает возможности перестроек хромосом. В связи с тем, что в интерфазе хромосома разрывается ионизирующими излучениями как одна нить, в профазе — как две самостоятельные нити, а в прометафазе — как четыре нити, естественно, что в интерфазе меньше компонентов, могущих принять участие в хромосомных перестройках.



4. Скручивание и свободное движение хромосом на разных фазах клеточного цикла может быть различно. От этого может зависеть большее число рекомбинаций, чем воссоединений, на тех фазах, где хромосомы более спирализованы.

Институт биофизики  
Академии наук СССР

Поступило  
23 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. St. Amand, Rad. Res., 5, 65 (1956). <sup>2</sup> C. J. Bishop, Genetics, 35, 175 (1950).  
<sup>3</sup> M. L. Bozeman, C. W. Metz, Genetics, 34, 285 (1949). <sup>4</sup> A. D. Conger, Am. J. Bot., 34, 10, 582 (1947). <sup>5</sup> E. Deschner, A. H. Sparrow, Genetics, 40, 4, (1955).  
<sup>6</sup> A. Gustafsson, Hereditas, 22, 281 (1937). <sup>7</sup> J. P. Reynolds, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash., 27, 204 (1941). <sup>8</sup> K. Sax, Quart. Rev. Biol., 32, 1, 15 (1957). <sup>9</sup> K. Sax, C. P. Swanson, Am. J. Bot., 28, 52 (1941). <sup>10</sup> A. H. Sparrow, Proc. Nat. Akad. Sci. Wash., 30, 147 (1944). <sup>11</sup> A. H. Sparrow, M. J. Moses, R. J. Dubow, Exp. Cell. Res., Suppl., 2, 245 (1952). <sup>12</sup> A. H. Sparrow, M. J. Moses, R. Steele, Brit. J. Radiol., 25, 292, 182 (1952). <sup>13</sup> A. R. Whiting, Am. Nat., 79, 193 (1945).

Г. Д. ЛЕБЕДЕВА и С. Г. СИНЕВИД

## ДЕЙСТВИЕ РАДИОАКТИВНОГО СТРОНЦИЯ НА ВЫЖИВАЕМОСТЬ И РАЗМНОЖЕНИЕ *DAPHNIA MAGNA*

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 19 II 1958)

Широкое использование радиоизотопов в народном хозяйстве нередко ведет к попаданию их в открытые водоемы. Для определения небольших доз радиоактивных веществ в воде наиболее прост биологический метод, который основывается на способности водных организмов накапливать в своих телах радиоизотопы в количествах, превышающих во много раз их содержание во внешней среде.

По нашим данным среди различных экологических групп водных организмов организмы планктона являются группой, которая наиболее интенсивно накапливает радиоизотопы (3). Учитывая это, мы провели опыты по хроническому воздействию радиоактивных веществ на некоторых представителей планктона.

Е. Н. Сокурова (4), на основании литературных данных по действию ионизирующих излучений на микроорганизмы, а также результатов собственных исследований, утверждает, что в одних дозах ионизирующие излучения вызывают стимулирующее действие на размножение и рост азотобактер и клубеньковых бактерий, в других же — производят угнетающее действие.

Объектом наблюдения нами был избран широко распространенный в пресных водоемах планктический ветвистоусый рачок *Daphnia magna*. Мы проследили действие различных концентраций  $\text{Sr}^{90} \rightarrow \text{Y}^{90}$  на выживаемость и размножение *Daphnia magna* в течение ряда поколений. Для проведения эксперимента дафнии специально выращивались в лабораторных условиях\* при температуре 18—20°; основным кормом для них служили дрожжи и протококковая водоросль *Scenedesmus quadricauda*. Первоначально отбирали по 40 самок дафний и помещали в поллитровые стаканы с концентрацией  $\text{Sr}^{90}$  в пределах от  $3,4 \cdot 10^{-10}$  до  $3,4 \cdot 10^{-3}$   $\text{Cu/л}$ . Появившуюся молодежь отсаживали от родительского поколения в отдельные стаканы с растворами стронция той же концентрации, по 100 штук в каждый стакан. Затем от первого поколения отсаживали второе поколение дафний и так далее. Для контроля были отобраны 40 самок и помещены в поллитровые стаканы с чистой водой. Потомство этих самок отсаживалось в отдельные стаканы по 100 штук в каждый. Просчет всех подопытных дафний, а также числа линек и молодежи производился через день. Опыты с растворами  $\text{Sr}^{90} \rightarrow \text{Y}^{90}$  с концентрациями  $3,4 \cdot 10^{-10}$  и  $3,4 \cdot 10^{-6}$   $\text{Cu/л}$  были поставлены на четырех поколениях, а с концентрациями  $3,4 \cdot 10^{-7}$ ,  $3,4 \cdot 10^{-5}$  и  $3,4 \cdot 10^{-4}$   $\text{Cu/л}$  — на двух поколениях.

Живые дафнии, как подопытные, так и контрольные, периодически просматривались под микроскопом при 80-кратном увеличении.

Замеры активностей производились на установке типа Б.

Полученные данные показали, что при удельной активности воды, равной  $3,4 \cdot 10^{-10}$   $\text{Cu/л}$ , продолжительность жизни у подопытных и у контрольных

\* В выполнении данной работы принимали участие М. С. Базунова и Л. С. Захарова

ных дафний одинаковая. Некоторое увеличение количества молоди наблюдалось за время опыта в четвертом поколении опытных дафний (1473 штуки молоди против 1360 штук в контроле). Число линек у подопытных дафний было несколько больше числа линек у контрольных дафний всех четырех поколений. Число линек в течение одного месяца опыта было:

	I поколение		II поколение	
Число линек	Контроль	Опыт	Контроль	Опыт
	584	635	388	651

При удельной активности воды  $3,4 \cdot 10^{-7}$  и  $3,4 \cdot 10^{-6}$  Си/л продолжительность жизни самок дафний и полученных от них последующих поколений, по сравнению с контрольными, не изменяется. В этих концентрациях пло-

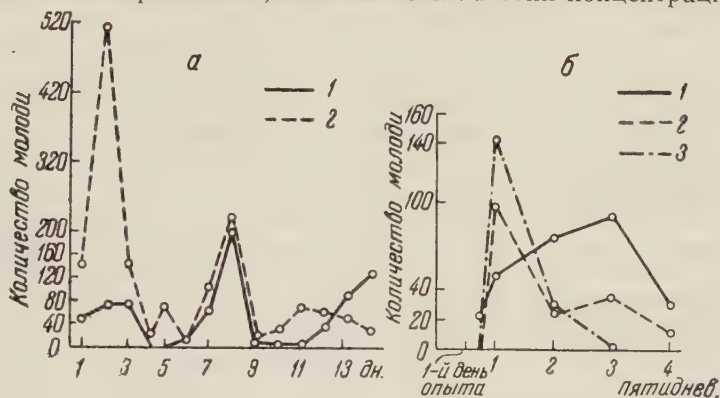


Рис. 1. Количество молоди у дафний I поколения. а: 1 — контроль, 2 —  $\text{Sr}^{90}$   $3,4 \cdot 10^{-6}$  Си/л; б: 1 — контроль, 2 —  $\text{Sr}^{90}$   $3,4 \cdot 10^{-5}$ , 3 —  $3,4 \cdot 10^{-4}$  Си/л

звитость исходных самок и полученных от них I и II поколений дафний в первое время опыта больше, чем в контроле; затем она уменьшается и становится ниже плодовитости контрольных дафний. В концентрации  $3,4 \cdot 10^{-6}$  Си/л суммарная плодовитость опытных исходных самок и полученных от них I и II поколений превышает суммарную плодовитость контрольных дафний на 16—30%.

Кривая, показывающая изменение количества молоди, полученной от I поколения дафний, при удельной активности воды  $3,4 \cdot 10^{-6}$  Си/л дана на рис. 1 а.

У дафний последующих поколений (III и IV) плодовитость меньше, чем в контроле, на 30—36% ( $3,4 \cdot 10^{-6}$  Си/л):

	III поколение		IV поколение	
Число дафний	Контроль	Опыт	Контроль	Опыт
	4128	773	409	261

Количество линек при данной концентрации в первых двух поколениях такое же, как и в контроле. В последующих поколениях число линек у опытных дафний понижается.

В концентрации  $\text{Sr}^{90}$   $3,4 \cdot 10^{-5}$  и  $3,4 \cdot 10^{-4}$  Си/л выживаемость взрослых дафний, а также I и II поколений их ниже контроля на 10—16 дней (соответственно для контроля 24—40 дней, для опытных 14—24 дня). В первую неделю после постановки опыта наблюдается увеличение числа линек и плодовитости опытных дафний по сравнению с контрольными, затем следует понижение этих показателей. Данные по количеству молоди у I поколения дафний приведены на рис. 1 б.

Наиболее резкое действие оказывает на дафний концентрация  $\text{Sr}^{90}$   $3,4 \cdot 10^{-3}$  Си/л. Взрослые исходные дафнии живут в этой концентрации



в течение двух недель, а I поколение от них — в течение одной недели. Молодь появлялась только у исходных дафний. Дафнии, помещенные в концентрации  $\text{Sr}^{90}$   $3,4 \cdot 10^{-3}$   $\text{Cu/l}$ , на четвертый — пятый день резко увеличивают количество молоди и линек не только по сравнению с контролем, но и по сравнению с дафниями, помещенными в более низкие концентрации  $\text{Sr}^{90}$  (с  $3,4 \cdot 10^{-7}$  до  $3,4 \cdot 10^{-1}$   $\text{Cu/l}$ ). Изменение количества молоди и линек в течение опыта носит неравномерный характер —

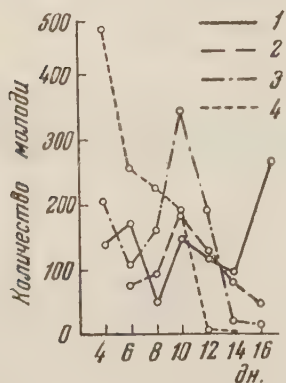


Рис. 2. Изменение количества молоди у дафний при различных концентрациях  $\text{Sr}^{90}$ : 1 — контроль, 2 —  $3,4 \cdot 10^{-7}$ , 3 —  $3,4 \cdot 10^{-4}$ , 4 —  $3,4 \cdot 10^{-3}$   $\text{Cu/l}$

после нескольких дней увеличения числа молоди и линек наступает снижение их. Характер изменения плодовитости у исходных дафний в концентрации  $3,4 \cdot 10^{-3}$   $\text{Cu/l}$  по сравнению с количеством молоди в других концентрациях показан на рис. 2.

В результате наблюдений за дафниями, помещенными в различные концентрации  $\text{Sr}^{90}$ , мы обнаружили у них каких-либо видимых резких морфологических изменений — ни у исходных экземпляров, ни у рачков последующих поколений.

Следовательно, концентрации  $\text{Sr}^{90}$  в интервале  $3,4 \cdot 10^{-10}$  —  $3,4 \cdot 10^{-3}$   $\text{Cu/l}$  в течение четырех прослеженных нами поколений не вызывают визуальных морфологических изменений у *Daphnia magna*.

Таким образом, нами получены следующие результаты:

1.  $\text{Sr}^{90}$ , в концентрации  $3,4 \cdot 10^{-10}$   $\text{Cu/l}$ , не влияет на продолжительность жизни *Daphnia magna*, но вызывает небольшое увеличение количества молоди и числа линек.

2. Концентрации  $\text{Sr}^{90}$  в интервале  $3,4 \cdot 10^{-7}$  —  $3,4 \cdot 10^{-3}$   $\text{Cu/l}$  в течение первых двух недель вызывают увеличение числа линек и количества молоди, затем наступает угнетающее действие, в результате которого число линек и количество молоди снижаются по сравнению с контролем.

3. В наших опытах в концентрации  $3,4 \cdot 10^{-3}$   $\text{Cu/l}$  молодь появлялась только у исходных дафний. Через неделю эта молодь погибла.

4. Выживаемость дафний в концентрациях  $\text{Sr}^{90}$   $3,4 \cdot 10^{-5}$  и  $3,4 \cdot 10^{-3}$   $\text{Cu/l}$  понижается на 10—16 дней. Наиболее низкая выживаемость дафний в концентрации  $3,4 \cdot 10^{-3}$   $\text{Cu/l}$ . При этой концентрации даже исходные дафнии живут только в продолжение двух недель от начала опыта, а полученное от них I поколение — в течение одной недели, т. е. срок жизни сокращается вдвое.

5. Концентрации  $\text{Sr}^{90}$  от  $3,4 \cdot 10^{-10}$  до  $3,4 \cdot 10^{-3}$   $\text{Cu/l}$  не вызывают визуальных морфологических изменений у *Daphnia magna*.

Поступило  
20 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Влияние сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов на водные организмы под ред. В. Т. Турчиновича, Инст. ВОДГЕО, М., 1948. <sup>2</sup> Н. С. Гаевская, Тр. Московск. инст. рыбн. пром., в. 3 (1940). <sup>3</sup> Г. Д. Лебедева, Медицинская радиология № 6 (1957). <sup>4</sup> Е. Н. Сокурова, Изв. АН СССР, сер. биол., № 6 (1956). <sup>5</sup> Н. С. Строганов, А. Г. Пажитков, Уч. зап. МГУ, в. 60 (1941).

Г. Г. ТИНЯКОВ и М. А. АРСЕНЬЕВА

## ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ НА ЯДЕРНЫЙ АППАРАТ ПОЛОВЫХ КЛЕТОК САМЦОВ ОБЕЗЬЯН

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 24 V 1958)

Вопросы генетического действия ионизирующего излучения в настоящее время привлекают к себе, естественно, особое внимание. Однако, если механизм воздействия ионизирующих излучений на ядро, на хромосомный аппарат дрозиды, некоторых растений и др. известен довольно хорошо, то этого нельзя сказать в отношении млекопитающих, и, в частности, в отношении человека <sup>(1)</sup>.

В связи с этим перед радиационной генетикой возникает необходимость точно изучить генетический эффект ионизирующей радиации на животных, наиболее близко стоящих к человеку, именно на обезьянах.

В данном сообщении приводятся материалы цитологического исследования сперматогенеза у обезьян, которые подвергались общему воздействию рентгеновских лучей от 150 до 500 г.

Работа проводилась на Сухумской медико-биологической станции АМН СССР. Всего было исследовано семь семенников от нормальных контрольных обезьян *Macaca mulatta* (Rhesus) в возрасте от 4 до 7 лет и шесть семенников от облученных рентгеновскими лучами особей в возрасте от 2 до 9 лет.

Условия облучения: напряжение 190 кв, сила тока 15 ма, фильтр 1 мм  $Al + 0,5$  мм  $Cu$ , расстояние, равное двойной длине туловища животного; доза воздействия от 150 до 500 г.

Фиксация семенников производилась в крепком растворе Флемминга, по Карнуа и Буэну, в течение первых 10—20 мин. после забоя животных.

Препараты изготовлялись двумя способами: 1) при помощи обычной парафиновой заливки с последующей окраской их железным гематоксилином и по Фельгену; 2) тотальным методом.

Вся работа в основном была связана с изучением делящихся сперматогониев для установления состава хромосомного комплекса *Macaca mulatta* и с изучением делящихся сперматоцитов I порядка для определения характера хромосомных реорганизаций, возникающих под воздействием ионизирующего излучения.

Наши исследования кариотипа в семенниках *Macaca mulatta* подтвердили полученные ранее данные Пайнтера <sup>(2)</sup> о том, что этот вид обезьяны в диплонаборе имеет 48, а в гаплоидном комплексе 24 хромосомы (рис. 1 а).



Рис. 1. Хромосомный аппарат *Macaca*. а — гаплоидный набор хромосом, б — неравное расхождение хромосом в мейозе в результате облучения. 1350  $\times$ .

Рисунок

Интересно отметить, что как в многочисленных анафазах, так и в телофазах сперматоцитов I порядка в контрольной серии семенников (всего более 500 фигур) нам ни разу не встретились картины хромосомных мостов или фрагментов, задержавшихся на экваторе веретена.

Иная картина наблюдалась у подопытных животных. Так, например, в семенных канальцах облученных обезьян удалось установить ряд клеточных нарушений: 1) распад ядер на несколько мелких кариосом или на более крупные глыбки хроматина; 2) слипание хроматинового материала в беспорядочные глыбки, напоминающие фигуры диакинеза; 3) неправильное расхождение хромосом в мейозе, в результате чего к одному полюсу веретена отходит большее количество хромосомного материала (рис. 1 б); 4) наличие двух- и четырехядерных клеток; 5) наличие трехполюсных митозов в результате нарушения аппарата веретена (рис. 2 а).

Особый интерес представляют изменения, связанные с нарушением структуры отдельных хромосом. К числу часто встречающихся отклонений следует отнести хромосомные мосты (рис. 2 б) в анафазах и телофазах I-го мейотического деления и остающиеся на экваторе веретена ацентрические хромосомные фрагменты.

Таблица 1

№№ п. п.	Тип изменения в анафазах	Обезьяна № 1, 10 лет, доза 150 г		Обезьяна, № 4, 5 лет, доза 450 г		Обезьяна, № 23, 4 года, 4 мес., доза 400 г	
		абс. число	%	абс. число	%	абс. число	%
1	Аномалии митоза (комковатость фигур и неправильное расхождение хромосом)	—	—	33	5,1	626	51,96
2	Анафазы с 1 мостом	9	3,19	20	3,08	52	4,31
3	Анафазы с 2 мостами	2	0,71	9	1,38	12	1,00
4	Анафазы с 3 мостами	—	—	3	0,46	1	0,08
5	Анафазы с 4 мостами	1	0,35	—	—	—	—
6	Анафазы с ацентрическими фрагментами	2	0,71	4	0,62	100	8,30
7	Анафазы с мостом и фрагментами	—	—	—	—	3	0,25
Всего измененных анафаз		14	4,96	69	10,64	794	65,90
Из них анафаз с мостами и фрагментами *		14	4,96	36	5,85	168	28,66
8	Нормальные анафазы	268	95,04	579	89,36	418	34,49
Всего анафаз		282	—	648	—	1212	—

\* Процент вычислен без учета количества, указанного в пункте 1

По данным табл. 1 видно, что в семенниках обезьяны № 1, облученной дозой 150 г и забитой через два года, обнаруживается до 5% измененных анафаз. В семенниках обезьяны № 4, забитой также спустя два года, но облученной дозой 450 г, количество таких же нарушений достигает 6%, в то время как у обезьяны № 23, облученной примерно той же дозой (400 г), но забитой спустя одиннадцать дней после облучения, процент нарушенных анафаз достигает 28.

Такое большое количество измененных анафаз указывает на то, что данные дозы воздействия вызывают значительное количество хромосомных нарушений. Из этого числа через два года элиминируются наиболее вредные нарушения, тогда как менее вредные способны размножаться в последую-



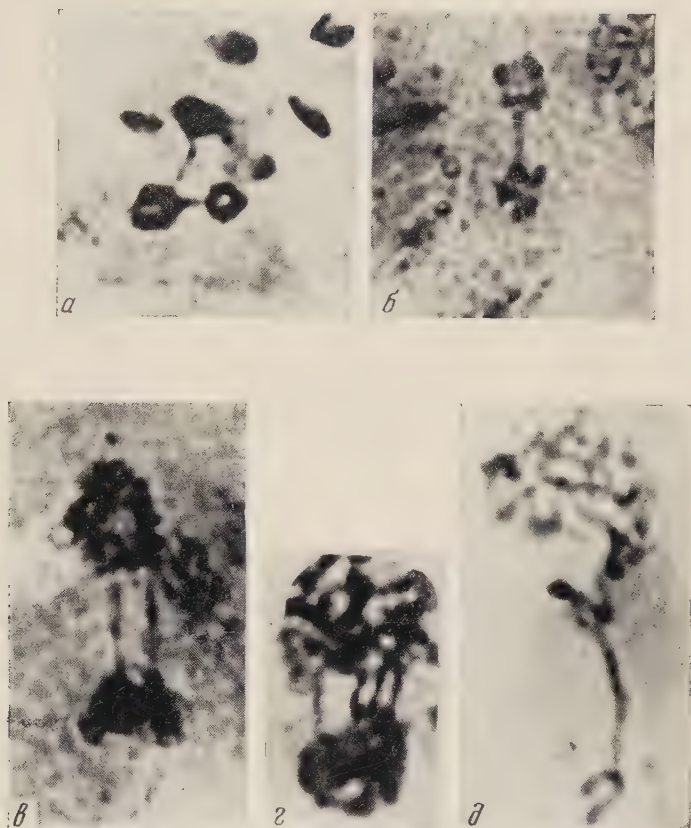


Рис. 2. Нарушения в хромосомном аппарате Масаса в результате облучения: *а* — трехполюсный митоз,  $600\times$ ; *б* — анафаза с 1 хромосомным мостом,  $600\times$ ; *в* — анафаза с 2 хромосомными мостами,  $600\times$ ; *г* — анафаза с 4 мостами (3 хромосомных, 1 хроматидный),  $900\times$ ; *д* — две инверсии в одной синаптирующей паре хромосом,  $900\times$



щих клеточных генерациях сперматогоний и выявляться в количестве до 5—6%.

Наличие 2—4-хромосомных мостов в анафазах (рис. 2 а, д) также указывает на высокую концентрацию возникающих хромосомных перестроек под воздействием примененных доз ионизирующего излучения.

Наличие хромосомных мостов в анафазах и телофазах мейоза не позволяет еще точно определить категорию возникших хромосомных перестроек. Хромосомные комплексы с большим количеством мелких и мало различных между собою хромосом также затрудняют идентифицирование разных типов хромосомных перестроек в метафазных пластинках. В связи с этим было обращено внимание на обнаружение различных типов хромосомных aberrаций в синаптирующих профазных хромосомах мейоза. При исследовании таких ядер были обнаружены картины, напоминающие конфигурации инверсий. Тщательный анализ первого случая показал, что найденное хромосомное изменение в действительности представляло собой двойную инверсию (рис. 2 д). На дистальном конце этой пары синаптирующих хромосом четко выявилась структура простой инверсии с ромбиком расходящихся гаплоидных нитей (рис. 3). На проксимальном конце той же пары синаптирующих хромосом находилась вторая простая инверсия, которая также была определена по наличию гаплоидных расходящихся нитей (рис. 3).

Кроме этого первого случая были обнаружены еще три инверсии: одна из них на дистальном конце синаптирующей пары хромосом, другая — в составе более сложной aberrации, а третья, одиночная, инверсия располагалась в центральной части конъюгирующих хромосом.

Все хромосомы, в которых были обнаружены инверсии, находились на стадии пахитены.

Таким образом, общее облучение обезьян дозой от 150 до 450 г вызывает наряду с гистологическими отклонениями <sup>(3)</sup> и резкие цитологические нарушения в половой железе этих животных.

Хромосомные реорганизации, находимые в отдельных клетках семенников в разные сроки после облучения, указывают на длительный и постоянно идущий процесс разрушения ядерного аппарата, вызванный однократным облучением рентгеновскими лучами.

Встречающиеся мосты в анафазах всегда являются показателем наличия хромосомных aberrаций. Такие мосты могут быть вызваны как инверсиями, так и транслокациями. Поскольку до сего времени в наших материалах из всех типов хромосомных перестроек обнаружены только инверсии и поскольку хромосомные мосты иногда сопровождаются ацентрическими фрагментами, что тоже говорит о связи таких мостов с инверсиями, можно считать, что через два года после облучения из хромосомных перестроек в основном остаются инверсии.

Однако все же не исключена возможность, что в отдельных случаях наряду с мостами, вызываемыми инверсиями, могут быть мосты, возникающие и в результате транслокаций, тем более, что наблюдались как двуххроматидные, так и однохроматидные мосты.

Двуххроматидные мосты могут возникать в результате кроссинговера в инверсиях в синаптирующих парах хромосом. Однохроматидные мосты (в связи с наличием дицентрических хромосом) могут быть следствием как инверсий, так и транслокаций, возникших значительно раньше данного деления клетки.



Рис. 3. Две инверсии.  
1350 × Рисунок



Полученные результаты показывают, что часть возникающих в результате облучения хромосомных перестроек, размножаясь, может сохраняться и давать новые различные перестройки в течение длительного времени, а возможно — и в течение всей последующей жизни животного. Следовательно, мнение, что по прошествии длительного срока после облучения, в результате репарационных процессов в организме, полностью восстанавливается нормальная плодовитость и снимается цитогенетический эффект облучения, является неверным.

Поскольку обезьяны в эволюционном отношении близки к человеку, можно предполагать, что и у людей ионизирующая радиация вызывает в их половой железе подобные же нарушения. Такие нарушения могут обуславливать у человека, так же как и у других млекопитающих, появление в потомстве уродств, выкидышей, стерильность и другие патологические явления.

Институт биофизики  
Академии наук СССР

Поступило  
23 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. G. Russell, Genetic Effect of Radiation in Mammals in Radiation Biology, N. Y., 1954, p. 825. <sup>2</sup> T. S. Painter, J. Exp. Zool., 39, 3 (1924). <sup>3</sup> Г. Г. Тиняков, М. А. Арсентьева, Ю. С. Бочаров, ДАН, 122, № 5 (1958).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ю. А. БАГАРЯЦКИЙ, Г. И. НОСОВА и Т. В. ТАГУНОВА

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ  
В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 24 V 1958)

Ранее нами были рентгенографически изучены сплавы Ti — Cr, Ti — W, Ti — Mo, в которых при закалке высокотемпературной  $\beta$ -фазы образуются метастабильные фазы  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$  и  $\beta$  (1,2). В настоящей работе был существенно

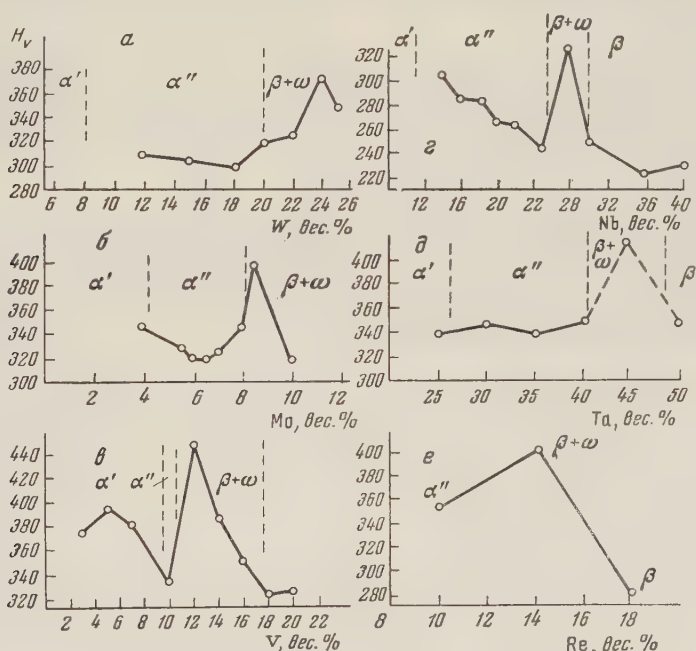


Рис. 1. Изменение твердости закаленных двойных сплавов титана в зависимости от содержания второго элемента; указан фазовый состав сплавов по рентгенографическим данным. а — Ti—W, б — Ti—Mo, в — Ti—V, г — Ti—Nb, д — Ti—Ta, е — Ti—Re

расширен круг изучаемых систем сплавов: изучались после закалки и отпуска двойные сплавы титана с переходными элементами 4, 5 и 6-го периодов периодической системы элементов: ванадием, ниобием, танталом, молибденом, вольфрамом и рением. Составы сплавов и их твердость после закалки с  $1000^\circ$  (из  $\beta$ -области) видны из рис. 1. Сплавы получались металлокерамическим путем на основе титана, изготовленного гидридно-кальциевым способом\*.

\* Авторы благодарят работников Лаборатории порошковой металлургии ЦНИИЧМ за помощь в изготовлении сплавов.

Рентгенографически был установлен фазовый состав всех изученных сплавов (см. рис. 1). Во всех системах при определенных концентрациях второго элемента при закалке образуются (кроме фаз  $\alpha'$  и  $\beta$ ) метастабильные фазы  $\alpha''$  и  $\omega^*$ , не имеющие места на равновесных диаграммах состояния. Как видно из рис. 1, наличию в сплавах  $\alpha''$ -фазы соответствует минимум твердости сплавов на графиках твердости — состав, а наличию  $\omega$ -фазы, наоборот, резкий максимум твердости. Изменение составов сплавов в той об-

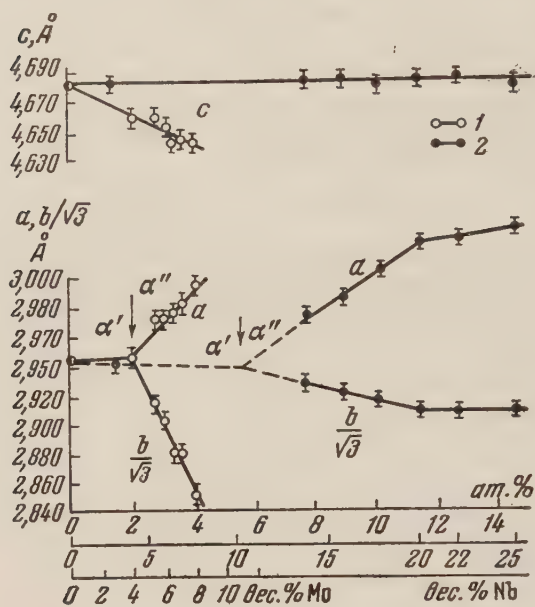


Рис. 3. Изменение периодов решетки ромбической  $\alpha''$ -фазы в зависимости от состава: 1 — Ti—Mo, 2 — Ti—Nb

Закономерности изменения периодов ромбической ячейки  $\alpha''$ -фазы в зависимости от состава показаны на рис. 3 для сплавов Ti—Mo и Ti—Nb (Периоды решеток измерены по положению линий рентгенограмм в интервале углов  $\theta$  от 20 до 40°, поэтому полученные цифры имеют только относительное значение.)

$\omega$ -Фаза (наряду с остаточной  $\beta$ -фазой) достаточно хорошо видна после закалки на рентгенограммах следующих сплавов: с 14% V (рис. 2 ж), с 24% W, с 10% Mo, несколько хуже — на рентгенограммах закаленных сплавов с 28% Nb (рис. 2 е) и с 14% Re. Ни в одном из пяти исследованных сплавов Ti—Ta в закаленном состоянии  $\omega$ -фаза не была обнаружена: до 40% Ta сплавы состоят целиком из  $\alpha''$  ( $\alpha'$ )-фазы, а при 50% Ta — из метастабильной фазы  $\beta$ , зафиксированной быстрым охлаждением. Однако образование  $\omega$ -фазы в сплаве с 50% Ta при отпуске (400° — 1 час.) и общие закономерности образования  $\omega$ -фазы в сплавах других систем позволяют заключить, что  $\omega$ -фаза в сплавах Ti—Ta должна образовываться при закалке из  $\beta$ -области в сплавах с содержанием тантала около 45%.

Концентрации (в ат. %), при которых  $\alpha''$ -фаза и  $\omega$ -фаза возникают при закалке в исследованных сплавах титана, указаны на рис. 4. Видно, что с увеличением номера группы периодической системы атомная концентрация второго элемента уменьшается. В табл. 1 на основании указанных цифр рассчитаны электронные концентрации  $n$ , которые соответствуют образованию  $\omega$ -фазы в различных сплавах при закалке (валентность элементов

в той же области концентраций, в которой при закалке образуется  $\alpha''$ -фаза, вызывает изменение отношения осей  $b/a$  ромбической структуры  $\alpha''$ -фазы (переходящей при отношении  $b/a = \sqrt{3}$  в структуру гексагональной  $\alpha'$ -фазы), что называется на изменении степени раздвоения некоторых линий на рентгенограммах (рис. 2 г, д). Для сплава с 10% V (рис. 2 е) явного раздвоения не видно, но соответствующие линии (ср. с рис. 2 а) размыты более остальных. Это наряду с минимумом твердости при 10% V на кривой рис. 1 в, позволяет заключить, что в системе Ti—V также имеется тенденция к образованию при закалке  $\alpha''$ -фазы. В сплавах систем Ti—C, Ti—Mn, Ti—Fe, Ti—Co  $\alpha''$ -фаза при закалке из  $\beta$ -области не образуется.

\* Кристаллическая структура  $\omega$ -фазы описывается в работах (1<sup>3</sup>),  $\alpha''$ -фазы — в работе (2).



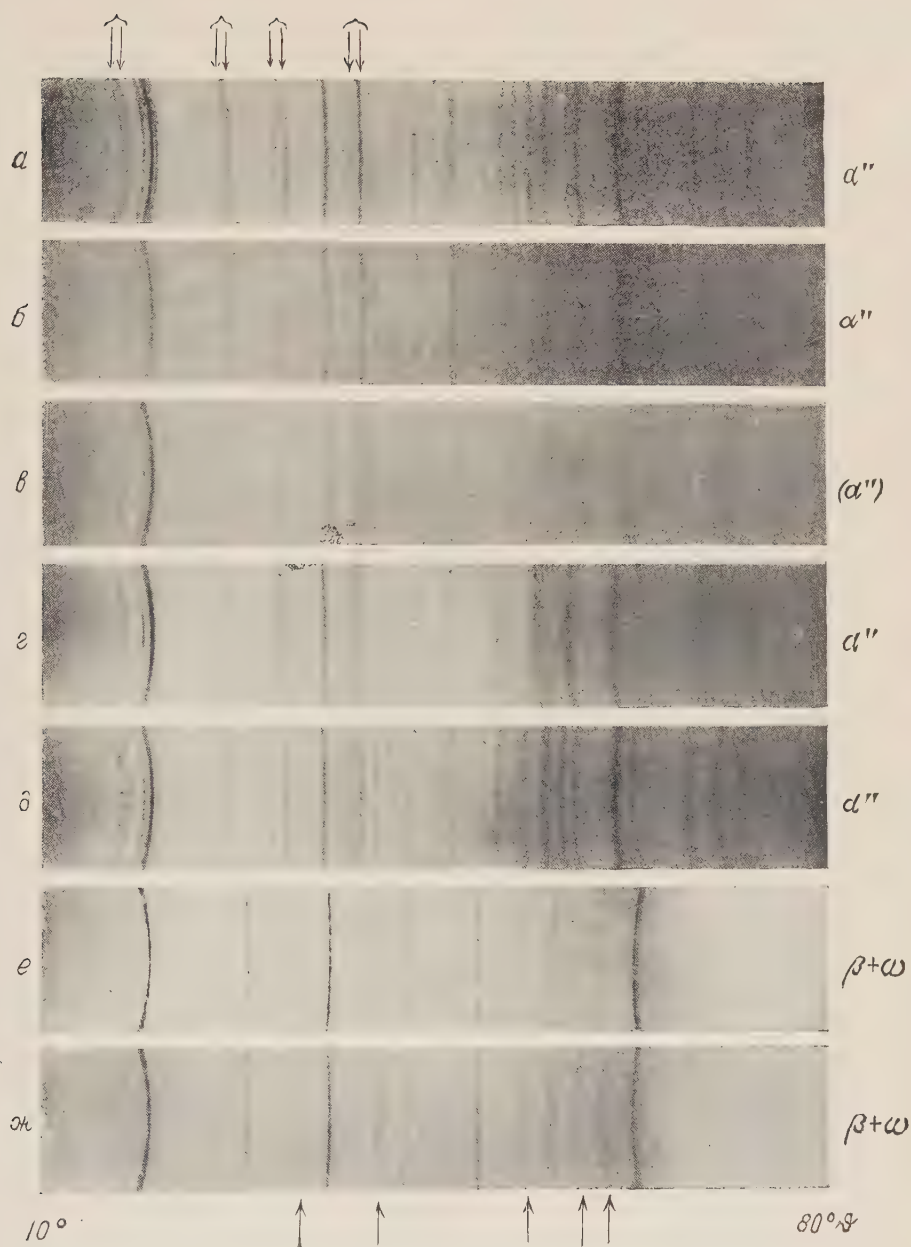


Рис. 2. Рентгенограммы закаленных сплавов (Cu-излучение): *a* — Ti—Re (10%); *б* — Ti—Mo (6½%); *в* — Ti—V (10%); *г*—*е* — Ti—Nb (*г* — с 16% Nb, *д* — 25% Nb, *е* — 28% Nb); *ж* — Ti—V (14%). Сверху стрелками отмечены наиболее характерные линии α''-фазы, получающиеся путем раздвоения некоторых линий α'-фазы <sup>(2)</sup>, снизу — линии ω-фазы, не совпадающие с линиями β-фазы



принята в соответствии с номером группы), а также разности  $\gamma$  между числом вакансий в  $d$ -оболочке и числом  $s$ -электронов, приходящиеся на один атом в сплаве (последнее более законно для переходных элементов, сплавы которых исследуются).

Таблица 1

Средние числа электронов на атом ( $n$ ) и нескомпенсированных вакансий в  $d$ -оболочке ( $\gamma$ ) для сплавов титана, в которых при закалке образуется  $\omega$ -фаза. (Концентрация второго элемента  $c_{\text{атомн}}$  дана в атомных долях.)

	Ti—V	Ti—Nb	Ti—Ta	Ti—Cr	Ti—Mo	Ti—W	Ti—Mn	Ti—Re	Ti—Fe	Ti—Co
$c_{\text{атомн}}$	0,13	0,18	(0,18)	0,07	0,045	0,075	0,055	0,045	0,03	(0,055)
$n$	4,13	4,18	(4,18)	4,14	4,09	4,15	4,16	4,14	—	—
$\gamma$	5,87	5,82	(5,82)	5,86	5,91	5,85	5,84	5,86	5,88	(5,78)

Как видно из табл. 1, в обоих случаях числа  $n$  и  $\gamma$  остаются почти постоянными (в среднем 4,14—4,15 и 5,85—5,86, соответственно) для тех составов, при которых образуется  $\omega$ -фаза при закалке. Это, как нам кажется, является

Группа Период	IV A	V A	VI A	VII A	VIII					
4	22 Ti <div><div>□</div><div>1,46</div></div>	23 V <div><div>□</div><div>1,31</div></div>	24 Cr <div><div>□</div><div>1,25</div></div>	25 Mn <div><div>сложн.</div><div>(1,25)</div></div>	Fe <div><div>□</div><div>1,24</div></div>	Co <div><div>□</div><div>(1,21)</div></div>	Ni <div><div>□</div><div>(1,21)</div></div>			
		$\alpha''$ $\omega$	$\alpha''$ $\omega$	$\alpha''$ $\omega$	$\alpha''$ $\omega$	$\alpha''$ $\omega$	$\alpha''$ $\omega$			
		9-10   11-15	—   5-9	—   4-7	—   +	—   +				
5	40 Zr <div><div>□</div><div>1,58</div></div>	41 Nb <div><div>□</div><div>1,43</div></div>	42 Mo <div><div>□</div><div>1,36</div></div>	43 Tc <div><div>?</div><div>?</div></div>	Ru <div><div>□</div><div>(1,28)</div></div>	Rh <div><div>□</div><div>(1,30)</div></div>	Pd <div><div>□</div><div>(1,33)</div></div>			
		$\alpha''$ $\omega$	$\alpha''$ $\omega$	$\alpha''$ $\omega$						
		8-15   17-18	2-4   4-5	?   ?						
6	72 Hf <div><div>○</div><div>1,57</div></div>	73 Ta <div><div>□</div><div>1,43</div></div>	74 W <div><div>□</div><div>1,37</div></div>	75 Re <div><div>○</div><div>(1,32)</div></div>	Os <div><div>○</div><div>(1,30)</div></div>	Ir <div><div>□</div><div>(1,31)</div></div>	Pt <div><div>□</div><div>(1,34)</div></div>			
		$\alpha''$ $\omega$	$\alpha''$ $\omega$	$\alpha''$ $\omega$						
		10-15   (16÷20)	2-6   7-8	2-4   4-6						

Структуры:  $\square$ —куб. о. ц.,  $\square$ —куб. г. ц.,  $\circ$ —гекс. п. у.

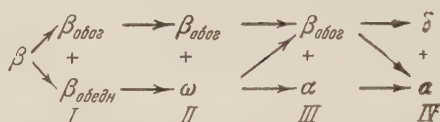
Рис. 4. Часть периодической системы элементов с указанием кристаллической структуры, атомных радиусов и областей существования фаз  $\alpha''$  и  $\omega$  (в ат. %) в закаленных сплавах титана с указанными элементами. (Атомные радиусы даны в Å для куб. о. ц. решетки; радиусы, вычисленные из других структур, приведены к той же координации и даны в скобках)

еще одним подтверждением того, что  $\omega$ -фаза, образующаяся бездиффузионным путем при быстром охлаждении из  $\beta$ -области, представляет собой метастабильную низкотемпературную модификацию  $\beta$ -твердого раствора, т. е. является мартенситной фазой <sup>(1-3)</sup>. Для  $\alpha''$ -фазы такой закономерности не найдено — она не образуется в системах, для которых атомный радиус второго компонента много меньше, чем атомный радиус титана (см. рис. 4). Тем не менее мартенситный характер  $\alpha''$ -фазы, так же как и  $\alpha'$ -фазы, не вызывает сомнений <sup>(2)</sup>.

Во всех исследованных системах отпуск при температурах 300—500° сплавов, в которых после закалки сохранилась  $\beta$ -фаза (см. рис. 1), приводит к образованию в них  $\omega$ -фазы, но уже диффузионным путем, поскольку при этом увеличивается концентрация второго элемента в сосуществующей  $\beta$ -фазе. Появление  $\omega$ -фазы и в этом случае сопровождается значительным



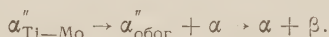
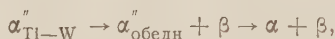
увеличением твердости сплавов. Полная схема распада  $\beta$ -фазы при отпуске следующая:



Первая ступень распада — расслоение — предполагалась нами ранее <sup>(2)</sup> и подтверждается (при низких температурах отпуска 260°) для сплавов Ti — V <sup>(4)</sup>. В сплавах, в которых  $\omega$ -фаза имела уже сразу после закалки, процесс начинается со второй ступени, но количество  $\omega$ -фазы увеличивается при отпуске. Выше температур метастабильности  $\omega$ -фазы (460—540°, в зависимости от системы) вторая ступень распада выпадает. Для тех систем, где  $\beta$ -фаза является стабильной фазой при температуре отпуска, последняя (IV) ступень, естественно, не имеет места. Эта ступень имеет смысл только для тех сплавов, в которых  $\beta$ -фаза при охлаждении должна претерпевать эвтектоидный распад на две эвтектоидные составляющие  $\alpha$  и  $\delta$ .

Отпуск сплавов со структурой  $\alpha''$ -фазы исследовался нами подробно только на сплавах Ti — W, Ti — Mo и Ti — Nb. Схема распада в этом случае  $\alpha'' \rightarrow \alpha + \beta$ ; в сплавах с вольфрамом при дальнейшем отпуске  $\beta$ -фаза, постепенно обогащаясь вольфрамом, переходит в изоморфную ей вторую эвтектоидную составляющую  $\delta$ .

Для сплавов Ti — W с 15% W и Ti — Mo с 7% Mo установлена начальная стадия указанного превращения:



Во всех случаях на начальной стадии распада  $\alpha''$ -фазы отмечается существенное увеличение твердости сплавов, очевидно, за счет выделения фаз  $\alpha$  или  $\beta$  в дисперсном виде.

Институт металловедения и физики металлов  
Центрального научно-исследовательского  
института черной металлургии

Поступило  
23 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. А. Багаряцкий, Т. В. Тагунова, Г. И. Носова, ДАН, 105, № 6, 1225 (1955). <sup>2</sup> Ю. А. Багаряцкий, Т. В. Тагунова, Г. И. Носова, Сборн. Проблемы металловедения и физики металлов, в. 5, 1958, стр. 210. <sup>3</sup> Ю. А. Багаряцкий, Г. И. Носова, Кристаллография, 3, № 1, 17 (1958). <sup>4</sup> E. L. Hagmon, A. R. Troiano, J. Metals, 9, № 10, Fall Meeting Report, 57 (1957).

В. П. ФЕДОТОВ и член-корреспондент АН СССР А. М. САМАРИН

## РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ И РАСПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА И КРЕМНИЯ

Изучение растворимости азота в жидком железе и в расплавах железа и кремния было предметом ряда исследований (<sup>1-5</sup>). Авторы этих исследований использовали различные методы экспериментального определения растворимости. Полученные ими результаты качественно согласуются, но расходятся по абсолютным значениям. Например, растворимость азота в жидком железе при 1540—1550° была определена равной 0,031% (<sup>1</sup>), 0,038% (<sup>2</sup>), 0,044% (<sup>3</sup>), 0,052% (<sup>4</sup>). Расхождения обнаружены и при определении растворимости азота в расплавах железа и кремния. Для этих расплавов получены необъясненные экстремальные точки на кривых зависимости растворимости от содержания в расплавах кремния.

Нами была поставлена задача: определить растворимость азота в расплавах железа и кремния, выяснить причины расхождений в ранее выполненных исследованиях и якобы аномального поведения азота в этих расплавах.

Растворимость азота была определена на основе изучения равновесия между жидким железом или между жидким железом, содержащим кремний, и газовой фазой, состоящей из азота или смеси азота с гелием, аргоном или водородом. Затем в твердом металле определяли содержание кремния и азота.

Установка для изучения растворимости азота отличалась от установки, использованной при изучении растворимости кислорода (<sup>6</sup>), лишь отсутствием паро-водородной насытельной системы. Для нагрева был использован ламповый высокочастотный генератор (13 кВа, 300 кгц). Исходными материалами служили предварительно подготовленные карбонильное железо, кремний КрО и кремний марки 99,99.

Было выполнено четыре серии плавов.

В первой серии жидкий металл в течение 60—120 мин. выдерживали при 1580° и заданном расходе водорода и азота (соответственно 50 и 2000 мл/мин), затем выключали ток и металл в течение 1—2 мин. застывал в тигле.

Во второй серии металл выдерживали в подобных же условиях при 1580° и отбирали пробы через 5; 20; 60 и 120 мин. Пробы затвердевали почти мгновенно (менее секунды).

В третьей серии металл выдерживали в тех же условиях при заданной температуре в течение 60 мин., отбирали пробы, затем повышали или понижали температуру, вновь выдерживали металл в течение 60 мин., отбирая пробы во время выдержки.

В четвертой серии плавов металл в течение 60 мин. выдерживали в токе водорода при 1580°, выключали ток и металл затвердевал. Затем металл вновь расплавляли и выдерживали при заданной температуре и давлении. Давление азота меняли за счет разбавления гелием или аргоном. В некоторых плавках аргон заменяли водородом.

Экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы относительно растворимости азота в жидком железе и расплавах железа и кремния.

1. Влияние кислорода. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, растворимость азота в жидком железе зависит от содержания в железе кислорода.

Таблица 1

Влияние кислорода на растворимость азота в жидком железе при 1580°

№№ плавков	O, %	N, %	№№ плавков	O, %	N, %
44—3	0,003	0,055	66—0	0,120	0,036
45—5	0,002	0,050	13—0	0,170	0,032
18—0	0,015	0,042	62—0	0,190	0,030
19—0	0,010	0,041	10—0	0,200	0,026
20—0	0,050	0,040	11—0	0,180	0,023
14—0	0,096	0,037			

Предельная концентрация азота в жидком железе равна

$$[\% N]' = [\% N]_n - \varphi [\% O],$$

где  $[\% N]'$  — экспериментально определенное содержание азота в жидком железе;  $[\% N]_n$  — растворимость азота в жидком железе, не содержащем кислорода;  $\varphi [\% O]$  — величина, зависящая от содержания в жидком железе кислорода.

Содержание азота в жидком железе зависит не только от кислорода, связанного в окислы, которые, очевидно, только тормозят процесс рас-

Таблица 2

Содерж. кремния в железе, %	$\lg K_p = \lg [\% N]$ ( $P_{N_2} = 1$ ат)	$\Delta F^\circ = -RT \ln K$
0,00	$-2980/T + 0,23$	$13600 - 1,07 T$
0,50	$-2940/T + 0,27$	$13500 - 1,24 T$
0,82	$2100/T + 0,23$	$9600 + 1,04 T$
1,20	$-2863/T + 0,19$	$13100 - 0,86 T$
2,20	$-3000/T + 0,20$	$13700 - 0,92 T$
2,80	$-2870/T + 0,08$	$13100 - 0,36 T$
4,4	$-2730/T - 0,07$	$12500 + 0,31 T$
12,5	$-2710/T - 0,46$	$12400 + 2,1 T$

творения во времени, но и от кислорода, находящегося в растворе. Если последний отсутствует в пространственной решетке, азот может заполнить какую-то часть мест, которые мог бы занять кислород при его наличии в растворе.

Таким образом, расхождение между результатами различных исследований следует отнести не только за счет разного уровня экспериментальных ошибок, но и за счет того, что не было учтено влияние кислорода на растворимость азота в жидком железе.

2. Влияние температуры. Растворимость азота в жидком железе и расплавах железа и кремния при среднем уровне содержания в них кислорода увеличивается с повышением температуры. Зависимость констант равновесия процесса растворения азота в жидком железе и расплавах железа и кремния от температуры определяется данными табл. 2.

3. Влияние давления. Растворимость азота в жидком железе и расплавах железа и кремния при среднем уровне содержания в них кислорода, как показано на рис. 1, подчиняются закону Сивертса.

4. Влияние кремния. Влияние кремния на растворимость азота в жидком железе графически представлено на рис. 2. Как видно, растворимость азота в расплавах снижается по мере повышения концентрации в них кремния примерно до 13—15%. Дальнейшее повышение концентрации сопровождается увеличением растворимости азота.

Здесь показано, что скорость охлаждения расплава от температуры эксперимента до температуры затвердевания оказывает существенное влияние на значение растворимости. В плавках второй серии, где была обеспечена высокая скорость охлаждения, предел растворимости азота при данном содержании в расплаве кремния всегда выше.



Ход кривых 1 и 2 на рис. 2 аналогичен, за исключением начального участка, отвечающего содержанию 0,5—0,7% Si в железе; на этом участке наблюдается увеличение растворимости азота по мере повышения содержания в железе кремния. Однако следует

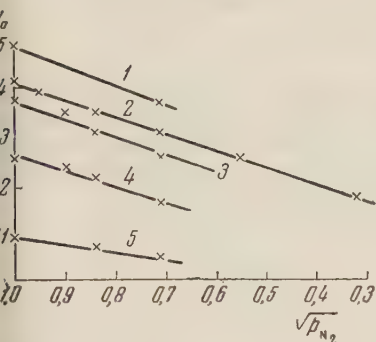


Рис. 1. 1 — 0,5% Si, 2 — 0,0% Si, 3 — 2,2% Si, 4 — 4,4% Si, 5 — 8,0% Si. 1580°

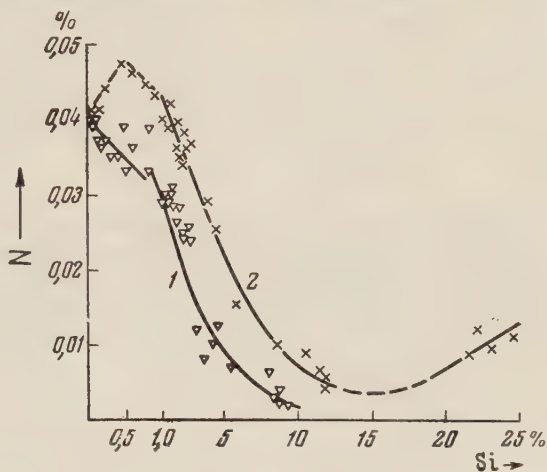


Рис. 2. Результаты определений: 1 — в плавках первой серии, 2 — в плавках второй серии. 1580°

учесть, что за исходное значение (0,04%) принята растворимость азота в жидком железе с повышенным содержанием кислорода. Если же в качестве исходного значения растворимости в жидком железе принять содержание азота в железе с более низким содержанием кислорода, то никакого повышения растворимости азота на этом участке изменения концентраций кремния не отмечается. Можно признать, что повышение растворимости азота в этом интервале изменением концентраций кремния вызвано тем, что кремний снижает концентрацию растворенного в металле кислорода.

5. Влияние отжига в вакууме на удаление азота. Содержание азота в железе и сплавах железа с кремнием, как следует из данных, приведенных в табл. 3, можно снизить отжигом в вакууме ( $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.) и в атмосфере гелия при 1100—1350° в продолжение 24—72 час. Следует отметить, что выдержка в вакууме приводит и к заметному очищению железа и его сплавов с кремнием от кислорода.

Таблица 3

Удаление азота из железа и сплавов

№ плавки	Si, %		N, %		O, %	
	до отжига	после отжига	до отжига	после отжига	до отжига	после отжига
11	0,00	0,00	0,023	0,001	0,180	0,008
45	0,00	0,00	0,040	0,002	—	—
19	0,00	0,00	0,041	0,003	0,010	0,008
40	0,19	0,22	0,037	0,001	0,097	0,001
35	0,64	—	0,026	0,001	0,001	—
49	2,97	3,16	0,025	0,001	0,003	0,002

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
19 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. Sieverts, G. Zopf, Zs. f. Phys. Chem., **172**, Н. 4, 314 (1935). <sup>2</sup> J. Chipman, D. M. Murphy, Trans. AIME, **116**, 179 (1935). <sup>3</sup> T. Koottz, Arch. f. d. Eisenhüttenwes., Н. 2, 77 (1941). <sup>4</sup> М. М. Карнаухов, А. Н. Морозов, Изв. АН СССР, ГН, № 6, 735 (1947). <sup>5</sup> J. C. Vaughan, J. Chipman, Trans. AIME, **140**, 224 (1940). <sup>6</sup> В. В. Аверин, А. Ю. Поляков, А. М. Самарин, Изв. АН СССР, ГН, № 3, 90 (1955).

В. И. ШАБАЛИН

## О РАЗРЫВЕ В КРИВЫХ УСТАЛОСТИ ДУРАЛЮМИНА

(Представлено академиком С. А. Христиановичем 28 V 1958)

При исследовании усталости металлов испытания с целью сокращения времени стараются проводить при больших частотах переменных нагрузок (1500; 3000; 6000 и более циклов в минуту). В этих условиях образцы, разумеется, можно испытывать только на напряжениях ниже предела текучести, в противном случае металл будет сильно разогреваться.

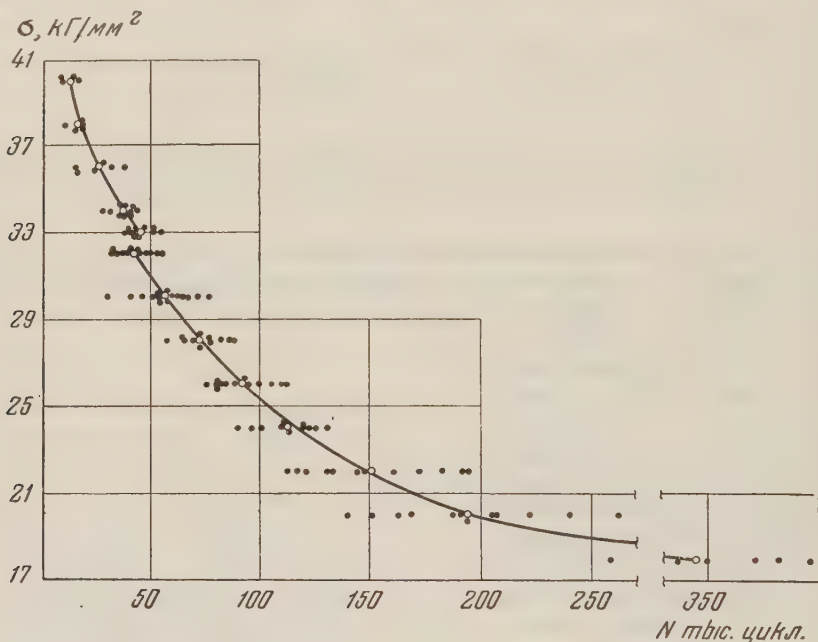


Рис. 1

Но существуют конструкции, например авиационные, которые рассчитываются с минимальным запасом прочности. При их эксплуатации в местах концентрации (например около заклепок) возникают переменные напряжения, заведомо превосходящие предел текучести металла. Поэтому возникает необходимость исследования усталостной прочности металлов и сплавов не только в упругой, но и в упруго-пластической области действующих напряжений.

С целью выяснения такого рода вопросов нами были спроектированы и изготовлены  $1\frac{1}{2}$ -тонные эксцентриковые пульсаторы (10 штук), позволяющие испытывать образцы на повторное растяжение с частотой 10 циклов в минуту. Значительное число машин дало возможность поставить масштабный эксперимент на большом числе образцов.

На этом оборудовании было проведено исследование усталостной прочности листового плакированного дуралюмина марки Д16Т толщиной 2,5 мм. Сплав по химическому составу соответствовал техническим условиям и обладал следующими механическими характеристиками: предел прочности при испытании на разрыв 45,95 кг/мм², условный предел текучести 33,37 кг/мм², относительное удлинение 17,86%.

136 образцов были испытаны на усталость без удаления алюминиевого плакирующего слоя. Из всех характеристик цикла переменных напряжений ( $\sigma_{\max}$ ,  $\sigma_{\min}$  и  $\sigma_m$ ) за неизменный параметр для всей серии образцов принималось  $\sigma_{\min}$ . Эта и все последующие серии испытывались с постоянным минимальным напряжением, равным 2 кг/мм<sup>2</sup>. Плоские образцы стандартной формы имели ширину рабочей части 10 мм и длину 65 мм.

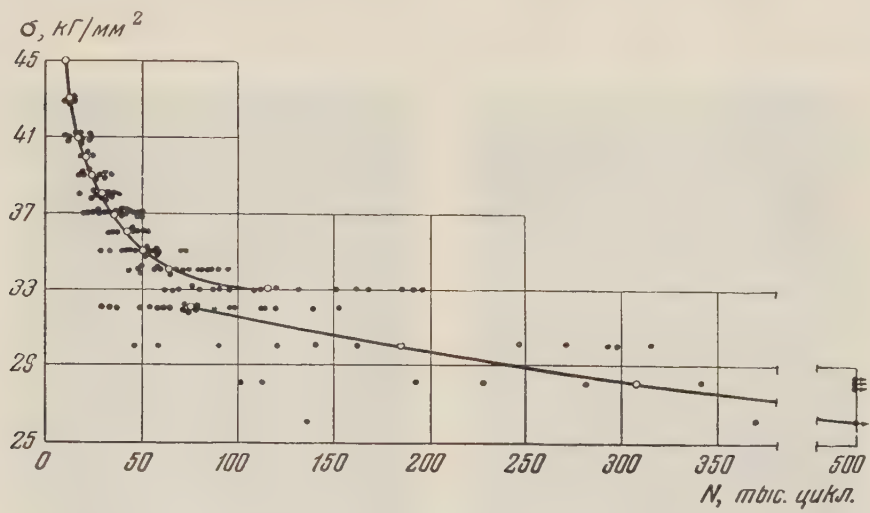


Рис. 2

Результаты испытаний в виде кривой усталости в координатах  $\sigma_{\max}$ — $N$  представлены на рис. 1, где черными точками отмечены долговечности отдельных образцов, светлыми — среднее арифметическое значение долго-

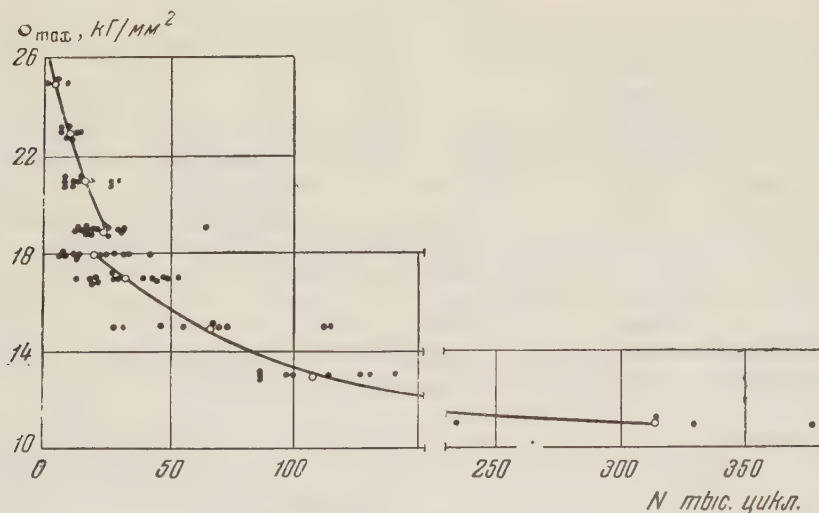


Рис. 3

вечности для данного уровня напряжений, по которым и проведена кривая. Как видно, она вполне отчетливо распадается на две ветви, отграниченные одна от другой напряжениями 33 и 32 кг/мм<sup>2</sup>. Нижняя ветвь кривой характеризует работоспособность сплава в области упругих напряжений, верхняя — упруго-пластических.

186 образцов были испытаны на усталость после удаления плакирующего слоя ( $\sigma_B = 49,75$  кг/мм<sup>2</sup>,  $\sigma_{0,2} = 36,35$  кг/мм<sup>2</sup>,  $\sigma = 16,32\%$ ). Как видно из



рис. 2, разрыв кривой усталости произошел также на уровне напряжений 32—33 кГ/мм<sup>2</sup>.

На рис. 3 представлены результаты испытаний на усталость сварных соединений дуралюмина, прошедших после сварки закалку и естественное старение. Кривая также имеет отчетливо выраженный разрыв. Аналогичные результаты были получены при испытании сварных образцов, не прошедших термообработки, и образцов из основного металла, но испытанных, в отличие от предыдущих серий, при  $\sigma_{\min} = 10$  кГ/мм<sup>2</sup>.



Рис. 4

Объяснение этому явлению можно дать, исходя из представлений теории дислокаций в кристаллах.

Известно (<sup>1</sup>), что при больших переменных напряжениях механизм усталостного разрушения металла иной, чем при напряжениях относительно малых. При напряжениях выше предела текучести наиболее интенсивно происходит процесс коагуляции вакантных мест на поверхности микропор в плоскостях максимальных касательных напряжений, при меньших же нагрузках идет процесс осаждения вакансий в плоскостях максимальных нормальных напряжений. Распадение усталостных кривых на две ветви и свидетельствует о наличии двух механизмов усталостного разрушения.

Для дополнительного подтверждения этого нами был поставлен следующий эксперимент. Серия круглых консольных образцов из сплава Д16Т была испытана на усталость изгибом при вращении. Для этого использовались специальные установки со скоростью вращения шпинделя 20 оборотов в минуту. В результате было установлено, что при сравнительно низких напряжениях усталостный излом носит привычный характер. Трещина усталости, возникнув на поверхности, распространяется внутрь, образуя излом, перпендикулярный оси образца (рис. 4 а), т. е. разрушение происходит в плоскости максимальных нормальных напряжений (главные напряжения при изгибе). При больших амплитудах цикла разрушение происходит под углом 45° к оси образца, т. е. по линии главных касательных напряжений (рис. 4 б).

Поступило  
20 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. О д и н г, ДАН, 105, № 6 (1955).

Н. Б. БАРАНОВСКАЯ, М. З. ЗАХАРОВА, А. И. МИЗИКИН и А. А. БЕРЛИН

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 28 IV 1958)

Как известно, процесс превращения линейных или разветвленных алкилполисилоксанов в неплавкое и нерастворимое состояние протекает при 200—250° и требует длительного времени. Необходимость такой термообработки осложняет технологию получения материалов на основе кремнийорганических полимеров и в значительной степени ограничивает область их применения.

Несмотря на важность проблемы отверждения жидких и каучукоподобных кремнийорганических полимеров при комнатной температуре, до настоящего времени путей ее решения не было предложено. В литературе приводились лишь краткие сообщения рекламного характера, указывающие на то, что в США разработан кремнийорганический каучук холодного отверждения (силастик RTV) <sup>(1,2)</sup>. Мы считали возможным для образования трехмерных алкилполисилоксанов использовать взаимодействие гидроксильных групп линейных полидиметилсилоксанов с алкокси-группами полифункциональных кремнийорганических мономеров.

Такой способ образования поперечных силоксановых связей является более выгодным с энергетической точки зрения, чем отрыв водорода или алкильного радикала от полимерной цепи, на котором основан принцип обычной термической вулканизации полидиметилсилоксанового каучука, и мог быть поэтому осуществлен при значительно более низких температурах.

В целях изыскания эффективных ускорителей вулканизации нами было проведено исследование каталитической активности некоторых эфиров ортотитановой кислоты (этилового, пропилового и бутилового), а также ряда оловоорганических соединений, большая часть которых относится к группе солей диалкилолова, с общей формулой  $R_2Sn(OCOR_1)_2$ , где R — этильный или бутильный радикалы, а  $OCOR_1$  — ацетил, каприл или стеарил.

Каприлаты или стеараты были синтезированы впервые, причем первые не представляли индивидуального продукта, так как получались из фракций технической каприловой кислоты.

Во всех случаях был обнаружен эффект холодной вулканизации жидких и каучукоподобных полидиметилсилоксанов, который выражался в постепенном повышении вязкости и напряжения сдвига полимера, возрастанием его упругих свойств и уменьшением растворимости. На рис. 1 и 2 приведены кривые, характеризующие изменение напряжения сдвига ( $\Pi$ ) и эластичности (recovery) полимера под влиянием олово- и титанорганических соединений, а в табл. 1 — некоторые свойства вулканизатов.

Для измерения напряжения сдвига и эластичности полимеров мы пользовались лабораторным прибором — крутильным пластометром, специально разработанным для характеристик пластичных свойств кремний-

органического каучука (4). Полученные данные показывают, что характер процесса вулканизации резко изменяется в зависимости от типа применяемого металлоорганического соединения. Эфиры ортотитановой кислоты вызывают быстрое изменение свойств полимера в начальной стадии реакции, после чего скорость процесса резко снижается, а образующийся в резуль-

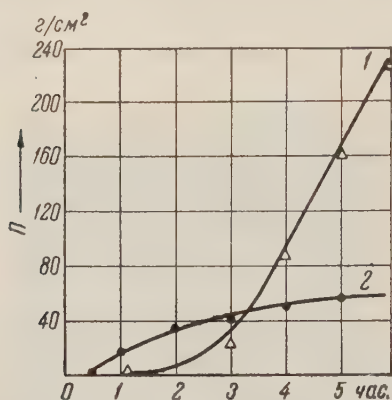


Рис. 1. Изменение напряжения сдвига при вулканизации кремнеорганического полимера под влиянием: 1 — оловоорганического соединения (0,7%), 2 — бутилтитаната (3%)

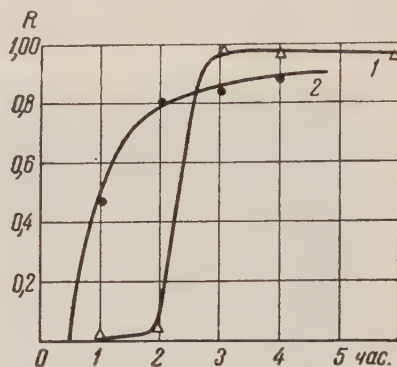


Рис. 2. Изменение упругих свойств (recovery) при вулканизации кремнеорганического полимера под влиянием: 1 — оловоорганического соединения (0,7%), 2 — бутилтитаната (3%)

тате полимер, как видно из данных табл. 1, обладает низкими значениями напряжения сдвига и повышенным содержанием растворимой фракции.

Следует отметить, что эфиры ортотитановой кислоты, в отличие от оловоорганических соединений, способны вызывать вулканизацию полидиметилсилоксанов в отсутствие тетраэтоксисилана, который лишь способствует несколько более полному протеканию процесса вулканизации, не меняя при этом его характера. Этот факт указывает на то, что эфиры ортотитановой кислоты являются не катализаторами, а компонентами реакции вулканизации полидиметилсилоксанов, непосредственно участвуя в образовании поперечных связей. Этим объясняется, по нашему мнению, и особенность кривой, характеризующей процесс вулканизации, изображенной на рис. 1: высокая начальная скорость реакции связана с бурным развитием процессов разветвления и сшивки макромолекул полидиметилсилоксана в результате их взаимодействия с гидроксильными группами, образовавшимися при гидролизе эфира ортотитановой кислоты, а последующее замедление реакции является естественным следствием снижения подвижности макромолекул по мере увеличения количества поперечных связей.

Таблица 1  
Свойства вулканизатов, полученных при 20° (через 24 часа)

Ускоритель вулканизации	Колич. ускорителя, %	Напряжение сдвига, $\text{г/см}^2$	Эластичность	Содерж. растворимых фракций, %
Бутилтитанат	3,0	190	0,95	31,5
Оловоорганич. соединение	0,7	560	1,00	27,8

на рис. 1: высокая начальная скорость реакции связана с бурным развитием процессов разветвления и сшивки макромолекул полидиметилсилоксана в результате их взаимодействия с гидроксильными группами, образовавшимися при гидролизе эфира ортотитановой кислоты, а последующее замедление реакции является естественным следствием снижения подвижности макромолекул по мере увеличения количества поперечных связей.

Процесс вулканизации, вызываемый оловоорганическими соединениями, носит совершенно иной характер. Для него характерно наличие определенного индукционного периода, сменяющегося периодом резкого увеличения скорости реакции, в течение которого процесс вулканизации практически заканчивается. Продолжительность индукционного периода и скорость процесса вулканизации зависят, как показали наши опыты, от природы катализатора и его дозировки, а также от молекулярного веса полимера.

На рис. 3 приведены кривые изменения напряжения сдвига жидких полидиметилсилоксанов, которые показывают, что по мере уменьшения



молекулярного веса полимера скорость реакции снижается, а индукционный период возрастает. Механические свойства вулканизатов, как показало исследование прочности и относительного удлинения наполненных вулканизатов (резин) в интервале молекулярного веса от 40000 до 100000 практически от молекулярного веса не зависят, однако при переходе к высокополимерам типа каучука СКТ (мол. вес 300000—500000) наблюдается значительное увеличение прочности. В качестве примера можно привести следующие данные:

Молекулярный вес полимера	Предел прочности вулканизата, кг/см <sup>2</sup>	Относит. удлин., %
70 000	21,8	180
400 000	37,6	350

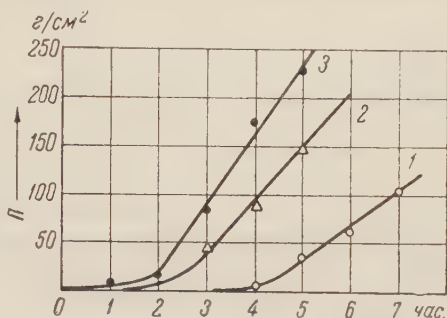


Рис. 3. Зависимость скорости вулканизации от молекулярного веса полимера. 1 — м. в. 48000, 2 — м. в. 63000, 3 — м. в. 77000

Интересные данные были получены при исследовании влияния строения оловоорганических соединений на их каталитическую активность. На рис. 4 приведены результаты серии опытов по определению изменения напряжения сдвига полидиметилсилоксана (мол. вес. 60 000) в присутствии эквимолекулярных дозировок оловоорганических соединений, различающихся природой алкильных и ацильных радикалов, входящих в их состав\*.

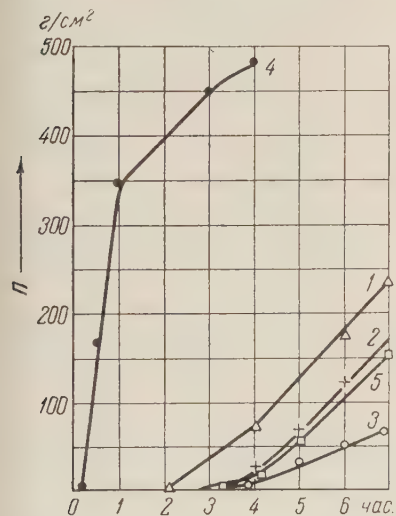


Рис. 4. Влияние природы катализатора на скорость вулканизации. 1 — дибутилдиацетат олова, 2 — дибутилдикаприлат олова, 3 — дибутилдистеарат олова, 4 — диэтилдикаприлат олова, 5 — диэтилдистеарат олова

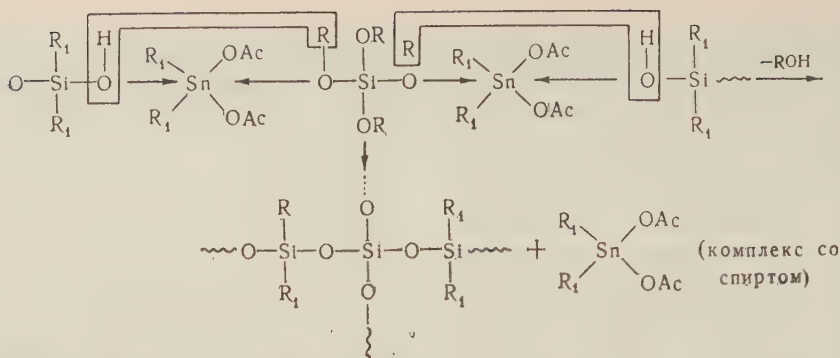
Если сравнить на рис. 4 кривые, относящиеся к диалкильным производным одного рода (например, 1, 2 и 3 или 4 и 5) и кривые, соответствующие оловоорганическим соединениям с одинаковыми ацильными группами, но различными алкильными радикалами (например, 2 и 4 или 3 и 5), то можно сделать заключение, что по мере повышения величины органических радикалов, входящих в состав станнатов, их каталитическая активность снижается, что выражается в увеличении индукционного периода реакции и снижении ее скорости. Весьма интересно, от что увеличение алкильного радикала сказывается на уменьшении активности катализатора значительно сильнее, чем увеличение ацильной группы (что можно видеть, например, из сопоставления кривых 1 и 2 с 4 и 2).

Отмеченные закономерности, а также механизм каталитического действия оловоорганических соединений можно, по нашему мнению, объяснить, исходя из допущения образования активного комплекса по схеме (см. схему на стр. 606).

Чем больше алкильный радикал, тем больше степень насыщения олова электронами, тем менее поляризуются —ОН и OR-группы и, следовательно, тем труднее они реагируют между собой. То же, но в меньшей степени

можно объяснить, исходя из допущения образования активного комплекса по схеме (см. схему на стр. 606).

\* Кривая, соответствующая диэтилдиацетату олова, не могла быть получена в условиях данного опыта, так как в виду чрезмерно большой активности этого катализатора при его введении в полимер происходили структурирование и частичная вулканизация полидиметилсилоксана.



относится к влиянию ацильных групп. Однако вследствие смещения  $\pi$ -электронов к кислороду, положительный индукционный эффект, вызванный увеличением алкильного радикала, будет сказываться в меньшей степени. Как видим, предложенный механизм полностью подтверждается экспериментальными фактами и дает основание для установления связи строения катализатора с его активностью.

Уже после того как наша работа была закончена, появилось краткое сообщение о вулканизации полидиметилсилоксана с применением дибутылдилаурата олова и тетраэтоксисилана (<sup>4</sup>), в которой высказываются аналогичные нашим взгляды на роль тетраэтоксисилана в процессе вулканизации, но не дается объяснения механизма действия катализаторов.

Таблица 2

Механические свойства кремнийорганических резин, полученных различными методами

Вулканизирующий агент	Условия вулканизации		Предел прочн. при растяж., кг/см <sup>2</sup>	Относит., удли., %	Твердость по Шору
	Температ., °C	Продолж., час			
Перекись бензоила Оловоорганическое соединение	150	0,5	20—25	180—250	40—50
	200	12			
	20	24	35—47	250—350	45—55

пользован для получения различных резиновых материалов, литьевых композиций, прорезиненных тканей, покрытий и компаундов, отверждающихся при комнатной температуре.

Кремнийорганические резины, полученные этим методом, обладают в  $1\frac{1}{2}$ —2 раза более высокой прочностью, чем резины того же состава, полученные обычным методом двухстадийной вулканизации при 150—200° в присутствии перекиси бензоила. В табл. 2 приведены сравнительные характеристики резин, наполненных окисью цинка и полученных методами «холодной» и «горячей» вулканизации. Продолжительность вулканизации в зависимости от состава катализатора можно варьировать от нескольких минут до нескольких дней. Полученные резины обладают высокой теплоустойчивостью — они сохраняют эластичность и механическую прочность в течение длительного времени при воздействии температур 200—250°.

Авторы выражают благодарность Е. Н. Зильберман и Н. А. Рыбаковой за синтез бутилзамещенных оловоорганических соединений и О. В. Ногиной за предоставление образцов эфиров ортотитановой кислоты, использованных в настоящей работе.

Всесоюзный научно-исследовательский институт авиационных материалов

Поступило  
28 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Materials and Methods, **39**, 5, 233 (1954). <sup>2</sup> Ind. Rub. World, **130**, 11, 112 (1954).  
<sup>3</sup> Ю. Б. Дубинкер, В. П. Дьяконова, Зав. лаб., **10**, 1262 (1952).  
<sup>4</sup> S. Nitsche, M. Wick-Kunststoffe, **47**, 8, 431 (1957).

Б. Н. ДОЛГОВ, Ю. И. ХУДОБИН и Н. П. ХАРИТОНОВ

# НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТРИС(ТРИАЛКИЛ(АРИЛ)СИЛИЛ)БОРАТОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 30 V 1958)

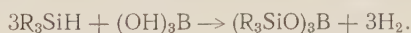
До настоящего времени в литературе имеются отрывочные сведения о получении кремнеорганических эфиров борной кислоты (<sup>1-4</sup>).

Настоящая работа является продолжением наших исследований по дегидроконденсации триалкил(арил)силанов с органическими молекулами, содержащими окси-, оксо- и полиоксигруппы.

Ранее нами отмечалось (<sup>5,6</sup>), что триалкил(арил)силаны гладко реагируют с окси-, карбокси- и полиоксиорганическими соединениями в присутствии катализаторов не щелочной природы.

Нами найдено, что триалкил(арил)силаны дегидроконденсируются с борной кислотой, без образования побочных продуктов, в присутствии небольших добавок 0,01—1% (от триалкил(арил)силана) безводных галогенидов кобальта, никеля, палладия и платины с выходами соответствующих трис(триалкил(арил)силил)боратов до 90—95% от теоретического.

Реакция осуществляется нагреванием смеси исходных компонентов при 100—130° и легко контролируется скоростью и количеством выделяющегося водорода. Процесс протекает по простейшей схеме:



Полученные по этому методу трис(триалкил(арил)силил)бораты отличаются высокой чистотой и представляют собой бесцветные жидкости со своеобразным запахом, перегоняющиеся без разложения. Они легко гидролизуются водой, разбавленными щелочами и кислотами.

В табл. 1 приведены физические константы, выходы и данные анализа полученных нами трис(триалкил(арил)силил)боратов.

Таблица 1  
Трис(триалкил(арил)силил)бораты

(R <sub>3</sub> SiO) <sub>3</sub> B R <sub>3</sub> Si—	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	В, %		Si, %		Продолж. реакции, мин.	Выход, %
				выч.	найд.	выч.	найд.		
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si—*	195/9,5	0,8921	1,4380	2,68	2,67:2,65	20,83	20,88:21,00	480	94,1
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Si—	215—217/1	0,8662	1,4425	2,04	2,08:2,00	15,87	15,60:15,68	52	90,6
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Si—	273—274/3	0,8753	1,4488	1,65	1,62:1,69	12,82	12,73:12,85	55	88,7
CH <sub>3</sub> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Si—**	185/3	0,8661	1,4308	2,42	2,40:24,5	18,86	18,68:18,90	45	95,5
CH <sub>3</sub> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Si—	232/4	0,8736	1,4370	2,04	2,01:2,09	15,87	15,70:15,86	210	89,8
CH <sub>3</sub> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Si—	273—274/9	0,8613	1,4410	1,76	1,74:1,79	13,70	13,59:13,36	42	94,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Si—	214/3	0,8768	1,4410	2,21	2,23:2,30	17,24	16,20:16,77	180	96,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Si—	235/3	0,8875	1,4462	1,89	1,91:1,96	14,70	14,75:15,21	219	95,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Si—	297—298/11	0,8753	1,4480	1,65	1,72:1,62	12,82	12,82:12,74	47	95,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si—***	354—358/8	1,086	1,5796*	1,56	1,60:1,57	12,16	12,17:12,13	147	92,5

\* Литературные данные (\*): т. кип. 178—179°/13 мм; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8918; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4382.

\*\* Литературные данные (\*): т. кип. 157—160°/1 мм; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8668; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4332.

\*\*\* При 50° (вязкая жидкость).



Исходные реактивы. Триалкил(арил)силаны получены реакцией трихлорсилана, метилдихлорсилана и этилдихлорсилана с соответствующими магниегалогеналкилами и очищены на колонке (высококипящие в вакууме).

Борная кислота — химически чистый препарат, измельчалась в тонкий порошок и высушивалась над хлористым кальцием.

Галогениды кобальта, никеля, палладия и платины — чистые препараты, тщательно обезвоженные по общей методике (7).

Анализ. Бор в трис(триалкил(арил)силил)боратах определялся в виде борной кислоты титрованием навески вещества в водно-спиртовой среде в присутствии маннита 0,2 *N* раствором КОН (индикатор тимолблау). Титр раствора щелочи определялся по водно-спиртовому раствору чистой борной кислоты той же концентрации, в которой предварительно определялось (весовым методом) содержание борного ангидрида.

Кремний определялся по разности из суммы окислов кремния и бора, образующихся при минерализации навески вещества смесью олеума с конц. азотной кислотой, с последующим прокаливанием окислов при температуре 900—950° (4).

Типичный синтез трис(этилди-изо-амилсилил)бората. Смесь 34 г (0,17 г-моля) этилди-изо-амилсилана, 3,1 г (0,05 г-моля) ортоборной кислоты и 0,1 г (0,0077 г-моля) безводного хлористого никеля нагревалась до полного прекращения выделения водорода (47 мин.) при температуре 110—120°. Перегонка реакционной смеси дала 31,3 г трис(этилди-изо-амилсилил)бората с т. кип. 296—300°/11 мм, т. е. 95% от теоретического. После вторичной перегонки трис(этилди-изо-амилсилил)борат имел т. кип. 297—298°/11 мм;  $d_4^{20}$  0,8757;  $n_D^{20}$  1,4480.

Найдено %: В 1,72; 1,62; Si 12,82; 12,74  
C<sub>36</sub>H<sub>81</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>B. Вычислено %: В 1,65; Si 12,82

Синтезы других трис(триалкил(арил)силил)боратов проводились аналогично предыдущему при температуре 100—130° и молярном соотношении R<sub>3</sub>SiH:(OH)<sub>3</sub>: В : МХ равном 0,17 : 0,05 : 0,0077.

Институт химии силикатов  
Академии наук СССР

Поступило  
29 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> US Pat 2440101 (1948). <sup>2</sup> E. Wiberg, U. Krüerke, Zs. Naturforsch., **8b**, 609 (1953). <sup>3</sup> F. Henglein, R. Hang, K. Scheinost, Makromol. Chem., **15**, 177 (1955); *Chimia*, **9**, 187 (1955). <sup>4</sup> М. Г. Воронков, В. Н. Згонник, ЖОХ, **27**, 1476 (1957). <sup>5</sup> Б. Н. Долгов, Ю. И. Худобин, Н. П. Харитонов, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 113. <sup>6</sup> Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, Н. Е. Глушкова, Ю. И. Худобин, ЖОХ, **28**, в. 10 (1958). <sup>7</sup> Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, М., 1955.

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, К. К. МОЗГОВА и М. А. ШКОЛИНА\*

## О ПОЛУЧЕНИИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАМИДОВ С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

Привитые сополимеры в последнее время начали привлекать все большее внимание исследователей благодаря новым синтетическим возможностям, которые они открывают. Иммергут и Марк <sup>(1)</sup> опубликовали обзор работ по получению привитых и блок-сополимеров различными методами. Все предложенные для этой цели способы пригодны, однако, лишь для прививания к полимерам, находящимся в растворенном состоянии; исключением является способ, разработанный Шапиро <sup>(2)</sup> и основанный на предварительном действии на полимер проникающих излучений, приводящем к расщеплению молекул и образованию свободных макрорадикалов. При всех этих способах в большинстве случаев имеет место одновременное образование привитых и блок-сополимеров.

Мы попытались разработать способ получения привитых сополимеров, который не приводил бы к одновременному образованию блок-сополимеров. С этой целью исходные полиамиды подвергались действию озона и затем обрабатывались винильными мономерами — стиролом или метилметакрилатом. В результате этого на поверхности полиамида происходило образование слоя привитого сополимера.

Сначала мы проверили влияние озона на полиамиды. С этой целью капроновая пленка подвергалась действию озона различное время, от 2 мин. до 3 час., и затем измерялись ее свойства.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение механических свойств образцов капрона после озонирования и полимеризации со стиролом (средние из 4 опытов)

Исходный образец капрона		Продолжительность озонирования	Тот же образец после озонирования		Тот же образец после озонирования и полимеризации со стиролом (5 час. при 80°)	
<i>E</i>	$\sigma$		<i>E</i>	$\sigma$	<i>E</i>	$\sigma$
733	779	2 мин.	726	798	741	818
733	779	5 мин.	774	856	740	814
824	728	10 мин.	849	738	902	693
718	870	20 мин.	787	864	858	714
718	870	1 час	570	682	601	658
718	870	3 часа	686	544	672	603
824	728	6 час.	667	571	556	525

Примечание. Здесь и в табл. 2 *E* — разрывное удлинение (%),  $\sigma$  — разрывная прочность (кг/см<sup>2</sup>).

\* В экспериментальной части принимала участие А. П. Засечкина.

Как видно из табл. 1, при изменении продолжительности озонирования свойства капроновой пленки изменяются таким образом, что падают прочность и удлинение при разрыве. Однако непродолжительное озонирование в течение 10—20 мин. практически не ухудшает показателей пленки, а даже наоборот, приводит к некоторому повышению механической прочности и только при увеличении продолжительности озонирования до 1 часа и более наблюдается падение ее.

Интересно отметить, что если образцы после озонирования прогреют некоторое время (5 час.), то свойства полимера изменяются заметным образом — понижается разрывная прочность и удлинение. Пленки после озонирования приобретают способность выделять йод из раствора йодистого калия, что указывает на присутствие в них окислителей.

После озонирования пленка помещалась в стирол и выдерживалась в жидком мономере в течение 5 час. при 80° в атмосфере азота. Затем пленка отмывалась кипячением в бензоле в течение 1 часа и затем промывалась холодным бензолом.

Обработанные указанным образом пленки подвергались механическим испытаниям, в результате которых выяснилось, что их механическая прочность обычно несколько выше, чем исходных, при непродолжительном озонировании, и практически мало отличается от прочности пленок после озонирования, как это видно из табл. 1. Максимальный привес после полимеризации не превышал 20%.

Далее, мы провели подобные же опыты с пленками, изготовленными из полиамида анид Г-669, представляющего сополимер, получаемый из  $\epsilon$ -капролактама, гексаметилендиаммонийадипината и гексаметилендиаммонийазелаината (3). В табл. 2 приведены полученные результаты.

Таблица 2

Изменение механических свойств образцов анида Г-669 после озонирования и полимеризации со стиролом (средние из 4 опытов)

Исходный образец анида Г-669		Продолжительность озонирования*	Тот же образец после озонирования		Тот же образец после озонирования и полимеризации со стиролом (5 час. при 80°С)	
<i>E</i>	$\sigma$		<i>E</i>	$\sigma$	<i>E</i>	$\sigma$
685	485	2 мин.	768	472	648	470
454	400	10 мин.	547	389	570	392
454	400	12 мин.	534	425	651	425
454	400	15 мин.	753	496	328	383
669	554	4 часа**	608	587	657	482
669	554	4 часа***	676	564	675	554
454	400	6 час.	409	411	225	301

\* Скорость пропускания кислорода 80—85 мл/мин.

\*\* Максимальная скорость (140 мл/мин.).

\*\*\* Минимальная скорость (40 мл/мин.).

Как видно из табл. 2, в этом случае наблюдалась такая же картина, как и в случае поликапролактама.

Далее, нами были измерены удельные вязкости как исходных образцов полиамидов, так и тех же образцов после озонирования и полимеризации. Полученные данные приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, после озонирования наблюдается возрастание удельной вязкости раствора. Вместе с тем еще более значительное возрастание вязкости раствора наблюдается после полимеризации озонированного образца полиамида.

В табл. 4 приведены элементарные анализы нескольких привитых сополимеров.



Изменение удельной вязкости ( $\eta_{\text{уд}}$ ) образцов полиамидов после озонирования и полимеризации (средние из 4 опытов)

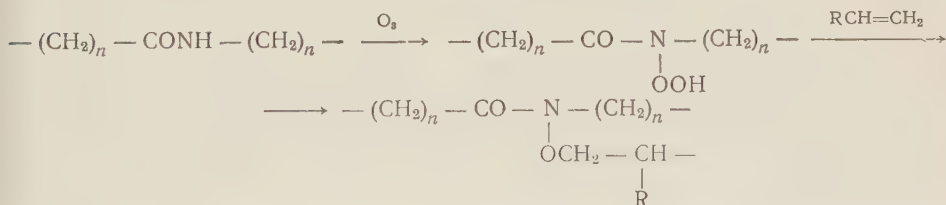
Пленка	До озонирования	После озонир. 2 мин.	После поли- мериз.	После озонир. 5 мин.	После поли- мериз.	После озонир. 3 часа	После поли- мериз.	После озони- рован. 5 час.	После пси- мериз.
Капрон	0,538	0,599	0,712	0,704	0,740	0,739	0,785	0,622	0,491
Анид Г-669	0,465	—	—	0,549	0,635	—	—	0,637	0,771

# Изменение элементарного состава образцов полиамидов после озонирования и полимеризации

Пленка	До озонирования		После озонирования 5 мин., %	После полимеризации, %	Привес. % к исходн. (средн.)	После озонирования 5 час., %	После полимеризации, %	Привес. % к исходн. (средн.)
	выч., %	найд., %						
Капрон	С 63,11	С 64,03	С 63,32	С 63,98	12,5	С 63,44	С 69,93	18,5
	Н 10,60	Н 9,64	Н 9,80	Н 9,64		Н 9,64	Н 9,14	
	Н 12,27	Н 12,18	Н 12,44	Н 12,18		Н 11,83	Н 9,77	
Анид Г-669	С 64,96	С 63,91	С 64,53	С 65,63	8,3	С 64,26	С 70,86	21,12
	Н 10,06	Н 9,68	Н 9,90	Н 9,75		Н 9,97	Н 9,47	
	Н 11,65	Н 11,16	Н 12,09	Н 11,05		Н 11,57	Н 9,56	

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в результате принятой нами процедуры происходит образование слоя полистирола или полиметилметакрилата, который, по-видимому, находится на поверхности пленки или волокна полиамида и связан с ним химическими связями. В этом случае, очевидно, имеет место образование молекул привитого сополимера преимущественно в поверхностном слое полиамида: привитой слой не увеличивается неограниченно,— он не превышает 20 вес. %. При этом происходит изменение поверхностных свойств полиамида, что находит свое выражение в ухудшении смачиваемости пленки спиртом. Привитой полиамид анид Г-669 теряет способность полностью растворяться в спирте. Изменяется также несколько растворимость в крезоле и формамиде.

Можно думать, что реакция протекает следующим образом:



Очевидно, сначала происходит образование перекисных соединений по амидным группам полиамида, а затем на эти перекисные группы присоединяются молекулы винильного мономера.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
19 VI 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. H. Immergut, H. Mark, Makromol. Chem., 18,19, 322 (1956). <sup>2</sup> A. Chapiro, J. Polym. Sci., 29 321, (1958). <sup>3</sup> В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, 97, 675 (1954).

Ю. В. МОРАЧЕВСКИЙ и Е. Н. ЕГОРОВА

## О РАСТВОРАХ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ В АЦЕТОНЕ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 2 VI 1958)

В литературе имеются лишь отдельные указания на возможность извлечения кремневой кислоты полярными органическими соединениями (<sup>1,2</sup>). В основе этого процесса лежит образование комплексов кремневой кислоты с органическими соединениями определенного типа. Данные о возможности экстрагирования кремневой кислоты ацетоном из водных растворов в литературе отсутствуют.

В связи с технической задачей изыскания пути получения достаточно устойчивых и концентрированных растворов кремневой кислоты, которые могли бы служить связующим материалом для изготовления огнеупорных покрытий, применяемых при производстве литья по выплавляемым моделям, изучена возможность получения растворов кремневой кислоты в ацетоне и свойства этих растворов. Ацетон был выбран как наиболее доступный органический растворитель, обладающий достаточно высокой летучестью.

Для получения ацетонового раствора кремневой кислоты исходным материалом служило жидкое стекло. После нейтрализации его серной кислотой, произведенной с таким расчетом, чтобы кислотность отвечала 0,1—0,2 *N*, а температура не превышала 18°, раствор смешивался с равным объемом ацетона и производилось высаливание поваренной солью. После раскисливания ацетоновый слой мог быть легко отделен от водного слоя.

Полученный таким образом ацетоновый раствор заключал 11—12 вес. %  $\text{SiO}_2$ . Содержание кремневой кислоты в ацетоновом растворе зависело в основном от объема ацетона, взятого для экстрагирования. Уменьшением объема можно повысить содержание кремневой кислоты в ацетоновом растворе до 18—19%  $\text{SiO}_2$ . Устойчивость получаемых ацетоновых растворов уменьшается с увеличением концентрации кремневой кислоты; по мере стояния растворов наблюдался процесс гелеобразования. Растворы с содержанием до 12% могли сохраняться в течение нескольких месяцев без видимых изменений, в то время как в растворах, содержавших 18—19%  $\text{SiO}_2$ , гель появлялся уже через 2 недели. Плотность ацетоновых растворов возрастала с увеличением концентрации кремневой кислоты, и для 18—19% растворов она превышала 1,0; однако прямой пропорциональности между плотностью раствора и содержанием кремневой кислоты в нем не наблюдалось.

Ацетон извлекает кремневую кислоту, в различной степени полимеризованную. Полимеризация кремневой кислоты продолжается и в самом ацетоновом растворе. Естественно было предполагать, что чем менее полимеризована кремневая кислота в водном растворе перед экстрагированием, тем более устойчивым должен быть ацетоновый раствор. Опыт полностью подтверждает это положение. Скорость полимеризации кремневой кислоты в водных растворах наименьшая при pH 1—2; это обстоятельство и обусловило выбор кислотности нейтрализованного раствора.

Опыт показал, что существенное значение для получения устойчивого ацетонового раствора кремневой кислоты имеет продолжительность сопри-

кислоты водного раствора кремневой кислоты с ацетоном; для получения устойчивых растворов необходимо 3 — 5-минутное механическое перемешивание водного раствора с ацетоном. Дальнейшее увеличение продолжительности экстрагирования ведет лишь к небольшому повышению концентрации кремневой кислоты, и, вместе с тем, к уменьшению устойчивости раствора. Ацетоновые растворы кремневой кислоты имеют существенное практическое значение. Природа этих растворов еще недостаточно выяснена и заслуживает более детального изучения.

Институт химии силикатов  
Академии наук СССР

Поступило  
30 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. I l e r, P. P i n k e y, Ind. and Eng. Chem., **11**, 1379 (1947).    <sup>2</sup> R. I l e r, J. Phys. Chem., **56**, 6, 673 (1952).



Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Т. П. ТОЛСТАЯ и Л. С. ИСАЕВА  
**СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА ЧЕРЕЗ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ**

До настоящего времени синтез металлоорганических соединений разложением порошками металлов двойных diaзониевых солей (метод двойных diaзониевых солей), предложенный одним из нас <sup>(1)</sup>, был осуществлен для получения металлоорганических соединений: Hg <sup>(1)</sup>, Tl <sup>(2)</sup>, Sn <sup>(3)</sup>, Pb <sup>(4)</sup>, Sb <sup>(5)</sup>, Bi <sup>(6-9)</sup>. Было также показано, что более высокие выходы металлоорганических соединений Pb <sup>(10,11)</sup>, Sn <sup>(12)</sup> и Tl <sup>(2)</sup> получались при разложении борофторидов арилдиазония, а не двойных diaзониевых солей с галогенидом данного металла. Результаты синтеза висмуторганических соединений, осуществленного разложением двойных солей треххлористого висмута и хлоридов diaзония медью <sup>(6)</sup>, цинковой пылью или металлическим висмутом <sup>(7-9)</sup> были не всегда удовлетворительны.

Исследуя систематически разложение порошками металлов борофторидов диарилбромония, мы установили близкую аналогию результатов этих реакций (образование металлоорганических соединений) с результатами аналогичных реакций с борофторидами арилдиазония. В ряде случаев именно борофториды диарилбромониев приводили к лучшему результату, чем галогениды диарилбромония. Об этом мы сообщим отдельно. В случае разложения солей дифенилбромония металлическим висмутом трифенилвисмут получен только из борофторида.

Мы перенесли этот опыт на разложение арилдиазониевых солей. Аналогия подтвердилась. Разложение борофторидов арилдиазониев в ацетоне порошком металлического висмута (полученного выделением металла действием цинковой пыли на ацетоновый раствор треххлористого висмута) привело к получению (после действия аммиака — диспропорционирование) хороших выходов триарилвисмута (30—50—70%) для разных ароматических радикалов. Так были получены: трифенилвисмут, три-*n*-толилвисмут, три-*o*-толилвисмут, двуххлористый три-*m*-толилвисмут, три-*n*-бромфенилвисмут, три-*n*-хлорфенилвисмут, двуххлористый три-*n*-хлорфенилвисмут, двуххлористый три-*n*-карбэтоксифенилвисмут, три-*n*-этоксифенилвисмут, двуххлористый три-*m*-нитрофенилвисмут и двуххлористый три-*n*-нитрофенилвисмут.

Этот прием синтеза висмуторганических соединений через diaзосоединения в настоящее время следует считать наилучшим. Возможное объяснение механизма реакции дано в <sup>(13)</sup>.

### Экспериментальная часть

Реакции проводились в трехгорлой колбе с мешалкой Витта, обратным холодильником и термометром, доходящим до дна колбы.

**Металлический висмут.** Порошкообразный висмут был получен действием 20 г цинковой пыли на 60 г треххлористого висмута в ацетоне. После последовательного промывания водой, соляной кислотой (15%), водой, спиртом, эфиром и высушивания на воздухе выделено 37 г свежевосстановленного металлического висмута.

Трифенилвисмут  $((C_6H_5)_3Bi)$ . К 9,6 г (0,05 моля) борофторида фенилдиазония в 100 мл сухого ацетона при интенсивном перемешивании прибавлено 10,5 г (0,05 г-ат.) свежеполученного металлического висмута. Разложение соли диазония начинается сразу же, а через 15 мин. становится бурным. Температура реакционной смеси поднимается до 30—35°. Во избежание дальнейшего повышения температуры реакционная смесь охлаждалась до 25°. Еще через 15 мин. выделение азота закончилось. После 10-минутного перемешивания реакционная смесь была обработана последовательно 85 мл конц. раствора аммиака и 330 мл воды. После часа стояния осадок отсасывался, промывался водой, высушивался на воздухе и экстрагировался бензолом в аппарате Сокслета. Остаток по отгонке бензола перекристаллизовался. Вес сырого продукта 5,05 г (69% теории). Осмоление незначительное; после перекристаллизации из спирта т. пл. 77—78°.

По литературным данным: т. пл. 78° <sup>(14)</sup>.

Три-*n*-толилвисмут  $((n-CH_3C_6H_4)_3Bi)$ . Из 10,3 г (0,05 моля) борофторида *n*-толилдиазония и 21 г (0,1 г-ат.) металлического висмута в 100 мл сухого ацетона в условиях предыдущего опыта получено 4,66 г (58% теории) сырого три-*n*-толилвисмута. После перекристаллизации из спирта выделено 4 г (50% теории) вещества с т. пл. 115—117°. После второй перекристаллизации из спирта т. пл. его 118—119°.

По литературным данным: т. пл. 116—117° <sup>(6)</sup>; 119—120° <sup>(8)</sup>.

Три-*o*-толилвисмут  $((o-CH_3C_6H_4)_3Bi)$ . Из 10,3 г (0,05 моля) борофторида *o*-толилдиазония и 21 г (0,1 г-ат.) металлического висмута в 100 мл сухого ацетона в условиях синтеза трифенилвисмута, но с экстракцией хлороформом, получен три-*o*-толилвисмут. После перекристаллизации его из *n*-октана было выделено 4,28 г (54% теории) вещества с т. пл. 25—130°. После перекристаллизации из абс. метилового спирта т. пл. 30—131°.

По литературным данным: т. пл. 130—131° <sup>(8)</sup>.

Найдено % : С 52,24; 52,38; Н 4,48; 4,47  
C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>Bi. Вычислено % : С 52,28                      Н 4,41

Три-*n*-этоксифенилвисмут  $((n-C_2H_5OC_6H_5)_3Bi)$ . 11,8 г (0,05 моля) борофторида *n*-этоксифенилдиазония в 100 мл сухого ацетона разлагались 24 г (0,11 г-ат.) металлического висмута в условиях предыдущего опыта. После перекристаллизации из смеси спирта с эфиром получено 2,54 г (27% теории) три-*n*-этоксифенилвисмута с т. пл. 86—87°. При последующей перекристаллизации из абс. метилового спирта вещество имело т. пл. 87—88°.

По литературным данным: т. пл. 73° <sup>(15)</sup>.

Найдено % : С 50,40; 50,51; Н 4,80; 4,85  
C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>BiO<sub>3</sub>. Вычислено % : С 50,35;                      Н 4,75

Три-*n*-бромфенилвисмут  $((n-BrC_6H_4)_3Bi)$ . Из 13,5 г (0,05 моля) борофторида *n*-бромфенилдиазония и 16 г (0,08 г-ат.) металлического висмута в 100 мл сухого ацетона в условиях предыдущего опыта с предварительным нагреванием реакционной смеси было выделено (после перекристаллизации из смеси *n*-октана с хлороформом) 4,42 г (40% теории) три-*n*-бромфенилвисмута с т. пл. 125—130°. После перекристаллизации из смеси ацетона с этилацетатом получено 3,45 г (31% теории) вещества с т. пл. 140—142°. Последующая перекристаллизация из этилацетата дала три-*n*-бромфенилвисмут с т. пл. 147—148°.

По литературным данным: т. пл. 148—149° <sup>(9)</sup>.

Три-*n*-хлорфенилвисмут  $((n-ClC_6H_4)_3Bi)$ . Из 11,3 г (0,05 моля) борофторида *n*-хлорфенилдиазония и 14 г (0,07 г-ат.) металлического висмута в 100 мл сухого ацетона в условиях синтеза три-*n*-бромфенилвисмута получено (после двукратной перекристаллизации из смеси хлороформа с этанолом (1 : 1)) 2,84 г (31% теории) три-*n*-хлорфенилвисмута с т. пл.

100—102°. После перекристаллизации из смеси *n*-октана и хлороформа т. пл. вещества 115—116°.

По литературным данным: т. пл. 116° (16).

Смолистый остаток после выделения основного продукта реакции растворен в хлороформе, и через охлаждаемый снегом раствор пропускался в течение 15 мин. хлор. Остаток по испарении хлороформа перекристаллизован из смеси *n*-октана и хлороформа. Получено 1,74 г (17% теории) двухлористого три-*n*-хлорфенилвисмута с т. пл. 148—150°. После второй перекристаллизации из тех же растворителей т. пл. 170°.

По литературным данным: т. пл. 141° (16), 170° (17).

Двухлористый три-*m*-толилвисмут ((*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>BiCl<sub>2</sub>). 20,6 г (0,1 моля) борофторида *m*-толилдiazония разложено в условиях синтеза три-*o*-толилвисмута 21 г (0,1 г-ат.) металлического висмута. Продукт реакции извлечен хлороформом, а в хлороформенный раствор при охлаждении пропускался хлор. Закристаллизовавшийся по испарении хлороформа остаток перекристаллизован из *n*-октана; вес его 6,8 г (37% теории), т. пл. 144—147°. После двукратной перекристаллизации из *n*-октана, а затем из спирта двухлористый три-*m*-толилвисмут плавится при 151—153°.

По литературным данным: т. пл. 132—133° (16).

Найдено: % С 45,35; 45,44; Н 3,65; 3,83  
C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>BiCl<sub>2</sub>. Вычислено: % С 45,58; Н 3,83

Двухлористый три-*n*-карбэтоксифенилвисмут ((*n*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>BiCl<sub>2</sub>). 13,5 г (0,05 моля) борофторида *n*-карбэтоксифенилдiazония в 100 мл сухого ацетона было разложено в вышеописанных условиях 12 г (0,06 г-ат.) металлического висмута. Хлороформенный раствор после пропуска хлора упарен до минимального объема, и из него прибавлением трех-, четырехкратного объема спирта высажено 3,9 г (29% теории) сырого двухлористого три-*n*-карбэтоксифенилвисмута. После перекристаллизации из смеси *n*-октана с этилацетатом выделено 2,75 г (20% теории) вещества с т. пл. 134—137°. Последующая двукратная перекристаллизация из тех же растворителей дала двухлористый три-*n*-карбэтоксифенилвисмут с т. пл. 138—139°.

Найдено: % С 44,83; 44,91; Н 3,68; 3,78  
C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>BiCl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено: % С 44,60; Н 3,74.

Двухлористый три-*n*-нитрофенилвисмут ((*n*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>BiCl<sub>2</sub>). Из 12 г (0,05 моля) борофторида *n*-нитрофенилдiazония и 23 г (0,11 г-ат.) металлического висмута в условиях синтеза двухлористого три-*n*-карбэтоксифенилвисмута получено 0,8 г (5,5% теории) сырого двухлористого три-*n*-нитрофенилвисмута. После перекристаллизации из смеси ацетона со спиртом т. пл. 160—161° (разл.).

Найдено: % N 6,31; 6,37  
C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>BiCl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено: % N 6,5

Двухлористый три-*m*-нитрофенилвисмут ((*m*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>BiCl<sub>2</sub>). К 18 г (0,075 моля) борофторида *m*-нитрофенилдiazония в 150 мл сухого ацетона прибавлено 34 г (0,16 г-ат.) металлического висмута. На холоде реакция идет вяло, поэтому реакционная смесь нагревалась в течение 2 час. до 50—56°. Дальнейшая обработка проводилась как в предыдущем опыте. Сырого двухлористого три-*m*-нитрофенилвисмута было выделено 3,7 г (26% теории). После двукратной перекристаллизации из этилацетата и хлороформа т. пл. 131—132°.



По литературным данным: т. пл. 132—134° (18)\*.

Найдено %: С 33,50; 33,43; Н 2,08; 2,04; N 6,48  
C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>BiCl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено %: С 33,47 Н 1,87; N 6,50

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
30 VI 1958

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, ЖРФХО, 61, 1393 (1929); Ber., 62, 1010 (1929); А. Н. Несмеянов, Э. И. Кан, ЖРФХО, 61, 1407 (1929); Ber., 62, 1018 (1929); А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, ЖОХ, 1, 538 (1931); А. Н. Несмеянов, Н. Ф. Глушнев, П. Ф. Епифанский, А. И. Флегонтов, ЖОХ, 4, 713 (1934); Ber., 67, 130 (1934); А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, 3, 291 (1934); А. Н. Несмеянов, Е. М. Торопова, ЖОХ, 4, 664 (1934). <sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, ДАН, 87, 417 (1952). <sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, В. А. Климова, ЖОХ, 6, 167 (1936); Ber., 68, 1877 (1935). <sup>4</sup> К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, Н. К. Гипп, ЖОХ, 6, 172 (1936). <sup>5</sup> А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, 416; А. Н. Несмеянов, Н. К. Гипп, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 298; О. А. Реутов, О. А. Птицына, ДАН, 79, 819 (1951). <sup>6</sup> H. Gilman, A. Svingoon, J. Am. Chem. Soc., 61, 3586 (1939); H. Gilman, H. L. Jablunsky, J. Am. Chem. Soc., 63, 949 (1941). <sup>7</sup> К. А. Кочешков, М. М. Надь, Т. К. Козминская, Бюлл. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 9, 20 (1940). <sup>8</sup> Т. К. Козминская, М. М. Надь, К. А. Кочешков, ЖОХ, 16, 891 (1946). <sup>9</sup> М. М. Надь, Т. К. Козминская, К. А. Кочешков, ЖОХ, 16, 897 (1946). <sup>10</sup> А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, М. М. Надь, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 522. <sup>11</sup> А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 380. <sup>12</sup> А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, ДАН, 87, 421 (1952). <sup>13</sup> A. N. Nesmeyanov, L. G. Makarova, T. P. Tolstaya, Tetrahedron, 1, 145 (1957). <sup>14</sup> P. Pfeiffer, H. Pietsch, Ber., 37, 4622 (1904). <sup>15</sup> A. Gilmeister, Ber., 30, 2850 (1897). <sup>16</sup> F. Challenger, L. R. Ridgway, J. Chem. Soc., 121, 109 (1922). <sup>17</sup> H. Gilman, H. Jale, Chem. Rev., 30, 307 (1942). <sup>18</sup> J. V. Suplewski, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 48, 507 (1926). <sup>19</sup> D. Vorländer, Ber., 58, 1893 (1925).

\* Впервые двухлористый три-м-нитрофенилвисмут был получен Супниевским и Адамсом (18) из динитрата три-м-нитрофенилвисмута, но авторы ошибочно считали его двухлористым три-п-нитрофенилвисмутом. Позднее Форлендеру (19) удалось доказать, что исходный динитрат имеет мета-строение. Наш метод подтверждает точку зрения Форлендера.

Член-корреспондент АН СССР Г. А. РАЗУВАЕВ, Л. М. БОБИНОВА и В. С. ЭТЛИС

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТРИХЛОРИТИТАНАЛКОКСИ-СОЕДИНЕНИЙ С ВТОРИЧНЫМИ И ТРЕТИЧНЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

За последнее время значительно возрос интерес к титанорганическим соединениям, как возможным промежуточным продуктам реакции триалкил-алюминия с четыреххлористым титаном, которые, по мнению некоторых авторов (<sup>1</sup>), являются инициаторами полимеризации олефинов. Имеются указания на получение активных каталитических систем, содержащих органические соединения титана, для полимеризации олефинов (<sup>2,3</sup>).

Натта с сотр. (<sup>4</sup>) исследовано влияние на активность катализатора Циглера замены в  $TiCl_4$  хлора на алкоксильные группы и получен активный катализатор для полимеризации олефинов путем нанесения тетраизопропилата титана на алюмосиликатный носитель в присутствии триэтилалюминия.

В настоящей работе синтезированы и изучены свойства, в том числе каталитическая активность для полимеризации олефинов, некоторых соединений титана типа  $TiCl_3OR$ , где R — вторичная или третичная группа, которые, в отличие от хорошо изученных подобных соединений с R-первичным остатком (<sup>5</sup>), мало известны в литературе. При синтезе трихлоризопропилата титана радикально-обменной реакцией, описанной в литературе (<sup>6,7</sup>), из  $TiCl_4$  и  $Ti(u-OC_3H_7)_4$  было получено недостаточно чистое соединение. Чистый, не содержащий примесей  $u-C_3H_7OTiCl_3$  был синтезирован из изопропилового спирта и избытка  $TiCl_4$  в растворе петролейного эфира (т. кип. 60—70°), при температуре около 0°. Во время синтеза из раствора выпадало некоторое количество нерастворимого осадка, который отделялся фильтрованием. Из фильтрата после отгонки части растворителя и охлаждения выпадали кристаллы чистого трихлоризопропилата титана. Аналогичным методом были получены втор.- $C_4H_9OTiCl_3$  и  $C_6H_{11}OTiCl_3$ , ранее не описанные в литературе, за исключением того, что в данном случае отгонка петролейного эфира из раствора проводилась под вакуумом при температуре 25—30° для уменьшения разложения вышеуказанных соединений (табл. 1).

Установлено, что синтезированные титанорганические соединения, в отличие от подобных соединений с первичными группами, неустойчивы. При стоянии из растворов этих соединений в бензоле или петролейном эфире выпадал осадок, по анализу соответствующий хлорокиси титана. При хранении в закрытой ампуле твердых продуктов также происходило их быстрое разложение с выделением газообразных соединений и образованием хлорокиси титана. Для изучения процесса распада проводилось разложение

Таблица 1

Соединение	Выход, %	Внешний вид	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				Ti	Cl	RO	Ti	Cl	RO
$u-C_3H_7OTiCl_3$	70—75	Таблетки (из петрол. эф.) светло-желтого цвета	78—79	22,50	49,80	27,50	22,45	49,90	27,65
втор.- $C_4H_9OTiCl_3$ $C_6H_{11}OTiCl_3$	52—56 41—43	То же » »	54—56 75—76	21,03 18,4	46,50 41,8	32,0 —	21,05 18,9	46,85 42,0	32,40 —

уже приготовленных чистых препаратов при температуре 45—50° в течение 15—20 час. до полного разложения продуктов с улавливанием выделяемых газообразных и жидких соединений. В случае втор.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OTiCl<sub>3</sub> C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OTiCl<sub>3</sub> выделение жидких продуктов проводилось под вакуумом 100—150 мм остаточного давления). В результате разложения соединений TiCl<sub>3</sub>OR (где R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; втор.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) были идентифицированы следующие продукты: хлористый водород; алкилхлорид; *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl; втор.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl и C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl, соответственно; хлорокиси титана и продукты полимеризации олефинов, прочно адсорбированные на поверхности хлорокиси и лишь частично отмываемые растворителем. Баланс по разложению вышеуказанных титанорганических соединений приведен в табл. 2.

Таблица 2

Балансовая таблица по разложению соединений TiCl<sub>3</sub>OR (где R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; втор.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)

Вещество	Навеска	Продукты разложения								Σ	
		хлорокись титана		HCl		RCl		продукты полимеризации		г	%
		г	%	г	%	г	%	г	%		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OTiCl <sub>3</sub>	29,54	19,78	67,00	1,85	6,27	6,14	20,80	1,40	4,75	29,17	98,82
	22,13	14,98	67,69	0,96	4,33	5,36	24,24	0,81	3,66	22,11	99,92
	24,55	16,25	66,30	1,75	7,14	4,98	20,35	1,15	4,68	24,13	98,47
втор.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OTiCl <sub>3</sub>	14,10	9,68	68,65	0,84	5,96	1,87	13,35	1,47	10,44	13,86	98,40
	15,20	8,76	57,65	1,13	7,44	3,83	25,20	1,39	9,15	15,11	99,44
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OTiCl <sub>3</sub>	11,82	4,88	41,32	0,84	7,10	4,17	35,27	0,22	1,87	10,11	85,56
	23,60	10,00	42,45	0,64	2,71	11,24	47,66	0,13	0,56	22,01	93,38
	24,13	12,45	51,65	1,70	7,05	9,40	38,80	0,20	0,83	23,75	98,33

Попытка синтезировать аналогичным методом трет.-C<sub>1</sub>H<sub>9</sub>OTiCl<sub>3</sub> оказалась неудачной вследствие наступившего немедленного разложения продукта, по мере его образования, до хлорокиси титана. Из раствора были выделены третичный бутилхлорид и полимер изобутилена.

В табл. 3 приведены физико-химические свойства продуктов, полученных при разложении вышеописанных соединений титана. В случае C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OTiCl<sub>3</sub> некоторый дебаланс (табл. 2) и заниженное содержание хлора в хлорокиси титана (табл. 3) объясняются тем, что при извлечении жидких продуктов под вакуумом происходило выделение наряду с HCl некоторого количества четыреххлористого титана, который конденсировался вместе с циклогексилхлоридом и был определен в воде после промывки C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl.

На основании выделенных продуктов разложения можно предложить, что первичным процессом распада соединений TiCl<sub>3</sub>OR (где R — вторичный или третичный остаток) является образование хлорокиси титана и радикалов, которые могут давать олефин и HCl или алкилхлорид.

В последующих реакциях возможно образование алкилхлоридов путем гидрохлорирования олефинов; с другой стороны, наличие в продуктах распада олефинов и HCl может свидетельствовать о протекании обратной реакции — дегидрохлорирования алкилхлоридов. Обнаруженный полимер, очевидно, образуется в результате реакции полимеризации олефина.

Для установления возможных направлений протекания реакций распада была изучена каталитическая активность хлорокиси титана, полученной при разложении вышеуказанных соединений, в отношении гидрохлорирования олефинов и дегидрохлорирования алкилхлоридов. Показано, что данное соединение эффективно катализирует реакцию гидрохлорирования пропилена, изобутилена, циклогексена, при этом образуются соответствующие хлористые алкилы с хорошим выходом. Обратная реакция — дегидрохлорирование алкилхлоридов — в условиях распада исходных титанорганических соединений не происходит.

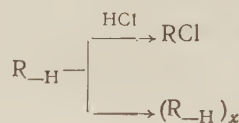


Таблица 3

Физико-химическая характеристика продуктов разложения соединений  $\text{TiCl}_3\text{OR}$ , где R — вторичная или третичная группа

Исходное вещество	Алкилхлорид						Хлорокись титана, состав %				Продукт полимеризации					
	т. кип., °С		$n_D$		Cl, %		Ti	Cl	RO-группа	$n_D^{20}$	М	бромн. число	найдено, %		вычислено для $(C_nH_{2n})_m$ , %	
					найд.	лит.							найд.	выч.	C	H
	найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.
	найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.
$\text{и-C}_3\text{H}_7\text{OTiCl}_3$	34,5—35	34,8	$n_D^{15}$ 1,3810	1,3811	44,9	45,2	30—31	46,5—47	3—5	1,4562	208	114	85,61	13,80	85,7	14,3
втор.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OTiCl}_3$	65,7—68	68	$n_D^{20}$ 1,3951	1,3953	38,6	38,4	27—29	42—45	5—6	1,4690	269	196	85,8	13,73	85,7	14,3
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OTiCl}_3$	140—141	142	$n_D^{15}$ 1,4558	1,4555	29,5	29,9	30—32	34—37	—	1,4800	249	186	85,5	12,04	86,8	12,2
трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OTiCl}_3$	50—52	51—2	$n_D^{18}$ 1,3872	1,3869	37,8	38,4	25—27	47—49	—	1,4800	224	260	85,4	13,2	85,7	14,3

Исходя из полученных результатов мы предполагаем следующую схему разложения соединений  $\text{TiCl}_3\text{OR}$ , где R — вторичная или третичная группа:



Получаемая таким методом хлорокись титана вызывает эффективную полимеризацию пропилена с образованием смеси непредельных углеводородов молекулярного веса 86—428 (температура полимеризации 90—100°, время 3—4 часа, выход полимера 95—98%)\*, а также полимеризацию изобутилена и стирола идущую при низких температурах с образованием жидких или полутвердых продуктов. Данное соединение является также катализатором для некоторых реакций Фриделя — Крафта, в частности, для реакции алкилирования бензола олефинами с образованием соответствующих алкилбензолов. В присутствии указанного катализатора было проведено алкилирование бензола этиленом, пропиленом и циклогексеном, в результате чего были получены этилбензол, изопропилбензол и фенилциклогексан соответственно с небольшой примесью ди- и тризамещенных алкилбензолов.

Поступило  
17 VI 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> C. D. Nenitescu, Rev. Chim., 10, 5 (1956). <sup>2</sup> G. Natta, P. Pino et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 2957 (1957). <sup>3</sup> D. Joun, H. Kellogg, US Pat. 2 440 498, April 2, 1948. <sup>4</sup> G. Natta, P. Pino, P. L. Gazz. Chim. Ital., 87, 570 (1957). <sup>5</sup> А. Н. Немеянов, Р. Х. Фрейлина, О. В. Немеянова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 103. <sup>6</sup> D. Bradley H. Hancock, W. Warlow, J. Chem. Soc., 1952, 2273. <sup>7</sup> А. Н. Немеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейлина, ДАН, 94, № 2, 249 (1954).

\* Хлорокись титана, полученная частным гидролизом водой четыреххлористого титана, оказалась мало активной для полимеризации титана.

Л. М. РОЗЕНБЕРГ, академик А. В. ТОПЧИЕВ, И. Б. УШАКОВА, И. С. ГЕНЕХ,  
Н. И. ЛЯШКЕВИЧ, Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА и П. А. НИКИТИНА

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ КЕРОСИНОВОЙ ФРАКЦИИ АКТАШСКОЙ НЕФТИ РОМАШКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Изучение индивидуального состава и свойств парафиновых углеводородов высококипящих фракций нефти связано с большими экспериментальными трудностями.

Наиболее хорошо изучен состав парафиновых углеводородов легкокипящих фракций нефти (до 150°). Из исследований парафиновых углеводородов керосиновых фракций следует указать на работу Россини и др. <sup>(1)</sup>, выделивших из нефти Понка-Сити нормальные парафины от C<sub>10</sub> до C<sub>17</sub> включительно чистотой 97—99%.

Х. М. Арешидзе и Е. М. Бенашвили <sup>(2)</sup> получили из фракции 200—250° орийской нефти углеводороды C<sub>12</sub> — C<sub>15</sub> с чистотой выше 95%.

А. В. Топчиев, С. С. Нифонтова и др. <sup>(3)</sup> изучали содержание *n*-парафинов в 25-градусных фракциях ромашкинского керосина, выделенных через комплексы с мочевиной. Полученные узкие фракции индивидуальных углеводородов по физико-химическим свойствам были близки к парафинам с прямой цепью от C<sub>10</sub> до C<sub>18</sub>. В. Г. Николаева, Е. В. Зверева и др. <sup>(10)</sup> выделили из фракции 200—350° ромашкинской нефти *n*-парафины от C<sub>12</sub> — C<sub>20</sub> с чистотой 90—100%. Содержание каждого из выделенных углеводородов составляет на фракцию 200—350° около 2%, а общее количество *n*-парафинов достигает 16%.

Настоящее исследование было предпринято с целью получения качественной и количественной характеристики *n*-парафиновых углеводородов, входящих в состав керосиновой фракции (175—300°) акташской нефти ромашкинского месторождения.

Акташская нефть ромашкинского месторождения из отложений девона Михайловского горизонта D<sub>0</sub>, отобранная 24 V 1956 г. из скважины № 94 с глубины 1583—1585,8 м, была подвергнута отбензиниванию на установке однократного испарения. В дальнейшем для получения дистиллатов в максимальном неизменном виде нефть, лишенная легких фракций (до 175°), была обессмолена методом холодной перегонки, разработанным в Институте нефти АН СССР. Отбензиненная и обессмоленная нефть разгонялась на вакуумной установке ВНИИ НП. Отобрана керосиновая фракция 175—300° с выходом на нефть 17,2 вес. %.

После удаления ароматических и сернистых соединений адсорбцией на силикагеле продукт в количестве 10,4 кг был подвергнут обработке мочевиной <sup>(4)</sup>. Было выделено 2,5 кг углеводородов, взаимодействующих с мочевиной, что составляет на дезароматизированную фракцию 24,3 вес.%, на исходную (175—300°) 18,4 вес.%, на нефть 3,16 вес. %. Свойства выделенных парафинов:  $d_4^{20} = 0,7639$ ; т. застыв. —2°. Для удаления водяной бане продукт обрабатывался в течение 3 час. на кипящей водяной бане последовательно двумя, а затем одним объемом 100% серной кислоты.

После обработки продукта кислотой и удаления из него 10% изо соединений температура застывания продукта повысилась с  $-2$  до  $-0,5^{\circ}$ .

В дальнейшем парафины подвергались четкой ректификации на вакуумной колонке. Примесь изомеров к *n*-парафинам контролировалась предложенной нами цветной качественной реакцией с  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  на углеводороды с третичным углеродным атомом в молекуле (5). Все отобранные

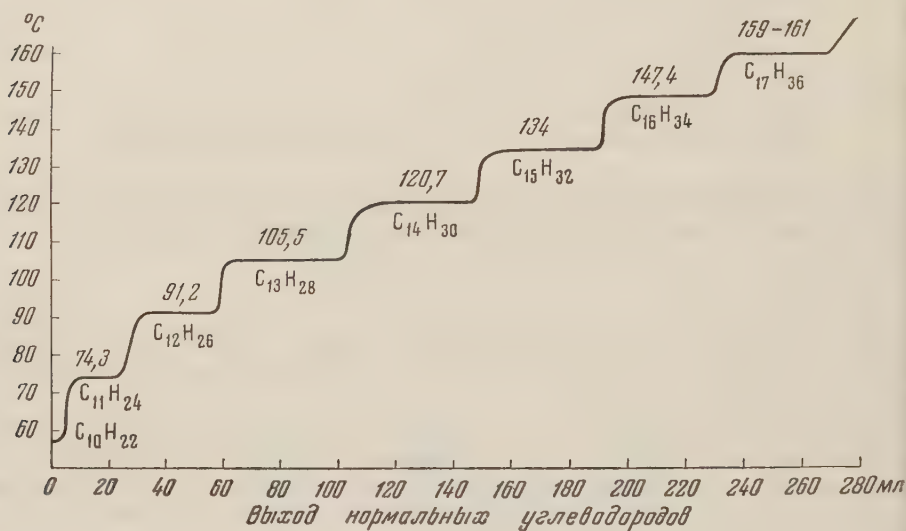


Рис. 1

основные фракции содержали соответственно индивидуальные *n*-парафиновые углеводороды без примеси изоструктур. Последние концентрировались в промежуточных фракциях, которые и давали положительную реакцию

Таблица 1

Разгонка парафиновых углеводородов акташского керосина. Взято для разгонки 231,15

Фракция	Выход <i>n</i> -парафинов				Т. кип., °С при 10 мм рт. ст.		Качеств. реакция с FeCl <sub>3</sub> *
	в г	в вес. %			эксп. данные	лит. дан- ные (*)	
		на пара- фин. фракц.	на ке- росин	на нефть			
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	3,47	1,50	0,25	0,04	57,3—57,5		—
Промежут.	4,64	2,0	0,33	—	57,5—74,3		+
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	12,39	5,35	0,88	0,15	74,3	75	—
Промежут.	4,73	2,04	0,34	—	76—90,3		+
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	20,41	8,83	1,46	0,25	91,2	91,5	—
Промежут.	3,0	1,29	0,21	—	92—105,5		+
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	30,23	13,07	2,16	0,37	105,5	106,8	—
Промежут.	7,55	3,26	0,54	—	105,5—120,5		+
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	28,46	12,31	2,04	0,35	120,5—120,7	120,5	—
Промежут.	6,81	2,94	0,48	—	120,7—134		+
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	26,89	11,63	1,92	0,33	134	135,4	—
Промежут.	6,6	2,85	0,47	—	134,1—147,7		+
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	22,83	9,87	1,63	0,28	147,4—147,5	148,7	—
Промежут.	6,06	2,63	0,43	—	148—160	—	+
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	21,8	9,46	1,56	0,27	160—161	161,5	—
Остаток 161,0	17,54	7,61	—	—			+
Потери	7,74	3,36	—	—			

\* Минус — реакция отрицательная, плюс — реакция положительная.



с  $\text{FeCl}_3$ . Температура застывания промежуточных фракций, слитых вместе, была  $-9^\circ$ .

В табл. 1 и на рис. 1 даны результаты разгонки и выход парафиновых углеводородов, в табл. 2 — свойства и чистота индивидуальных углеводородов, выделенных из керосина акташской нефти.

Т а б л и ц а 2

Состав и свойства *n*-парафинов, выделенных из фракции 170—300°  
Акташской нефти (скважина № 94)

Углеводород	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Мол. вес	Темп. кристаллизации, °C		Степень чистоты, мол. %
				эксп. данные*	лит. данные (°)	
Декан	0,7296	1,4128	142	-30,5	-29,67	98,48
Ундекан	0,7398	1,4178	156	-25,8	-25,65	99,70
Додекан	0,7488	1,4226	170	-9,85	-9,60	98,59
Тридекан	0,7560	1,4268	184	-5,6	-6,0	98,58
Тетрадекан	0,7630	1,4299	198	+5,2	+5,5	98,81
Пентадекан	0,7684	1,4329	212	+9,7	+9,8	97,833
Гексадекан	0,7743	1,4358	226	+17,5	+18,15	97,27
Гептадекан	0,9922**	1,4368	240	+21,3	+21,72	95,62
Остаток	0,7720**	—	—	+27,5		

\* Температура кристаллизации определялась по кривым плавления.

\*\* При  $40^\circ$ .

Количественная оценка чистоты углеводородов производилась на основании термодинамического анализа кривых время — температура плавления с использованием аппаратуры и методики, разработанной в Институте нефти АН СССР (6,7).

Согласно этой методике навеска образца 0,04—0,05 г нагревалась в дюралюминиевом блоке, температура которого повышалась с постоянной скоростью 0,3 град/мин. Для поддержания такой скорости нагрева применялось фототиратронное реле, приспособленное для программного регулирования при соответствующих температурах в интервале порядка  $20^\circ$ .

В ходе нагрева блока с помощью потенциометра ППТН-1 измерялась э. д. с. платино-золотопалладиевой термопары, помещенной в исследуемый образец.

Из графиков получаемой зависимости изменения э. д. с. от времени определялась температурная точка плавления образца и величина температурной депрессии, вызванной примесью, на основании которой производилась оценка степени чистоты исследованных углеводородов.

Показано, что среди углеводородов, выделенных с помощью мочевины, не менее 75—80% приходится на долю нормальных парафинов. Применяя обработку продукта 100% серной кислотой и четкую ректификацию в вакууме, можно достичь полного удаления изомеров путем концентрации их в промежуточных фракциях. Основные же фракции представляют собой чистые индивидуальные парафины с прямой цепью.

Таким образом, на примере Акташской нефти Ромашкинского месторождения показана возможность выделения из фракции 175—300° индивидуальных нормальных парафиновых углеводородов без примеси изоструктур с чистотой 97,2—99,7%.

*n*-Парафины в керосиновой фракции 175—300 акташской нефти распределяются следующим образом (в вес. %):  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  0,25;  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$  0,88;  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  1,46;  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$  2,16;  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  2,04;  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$  1,92;  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  1,63;  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  1,56.

Углеводороды  $C_{13}$  —  $C_{15}$  составляют 50% от суммы всех *n*-парафинов во фракции 175—300°.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
9 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Ф. Д. Россини, Б. Дж. Мейер, А. Дж. Стрейф, Углеводороды нефти, пер. с англ. Л., 1957, <sup>2</sup> Х. И. Арешидзе, Е. М. Бенашвили, ДАН, 110, № 3, 387 (1957). <sup>3</sup> А. В. Топчиев, С. С. Нифонтова, Р. Я. Сушик, А. А. Сучкова, ДАН, 111, № 5, 1045 (1956). <sup>4</sup> Л. М. Розенберг, И. С. Генех, П. А. Никитина, Азерб. нефт. хоз., № 12, 18 (1953). <sup>5</sup> Е. М. Терентьева, Л. М. Розенберг, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1144. <sup>6</sup> А. В. Топчиев, Н. И. Ляшкевич, Аннотации работ по химии и технологии нефти и газа за 1956 г., М., Инст. нефти АН СССР, 1957, стр. 8. <sup>7</sup> Н. И. Ляшкевич, Электронный регулятор скорости нагрева для термического анализа в узких интервалах температур, М., 1957. <sup>8</sup> М. Д. Тиличев, А. В. Иогансен, ЖФХ, 24, в. 7, 770 (1950). <sup>9</sup> Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. М. Д. Тиличева, М.—Л., 1953. <sup>10</sup> В. Г. Николаева, Е. В. Зверева, Хим. и технол. топлива, № 3, 11 (1956).

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН, И. Ф. БЕЛЬСКИЙ  
и Р. А. КАРАХАНОВ

## О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОГЕНОЛИЗА ФУРАНОВОГО ЦИКЛА

При исследовании реакции гидрогенолиза фурана и его производных различными авторами ставился вопрос о возможности протекания этой реакции через стадию гидрирования двойных связей в цикле с последующим расщеплением образовавшегося тетрагидрофуранового кольца по одной из С — О-связей. Отрицательный ответ на этот вопрос был дан исследованиями сравнительного гидрогенолиза фурана и его производных, с одной стороны, и соответствующих тетрагидропроизводных — с другой, в одинаковых условиях проведения реакции. Так, Кауфман и Адамс <sup>(1)</sup> в результате исследования поведения фурилового и тетрагидрофурилового спиртов в условиях гидрирования их в жидкой фазе на платиновом катализаторе пришли к выводу, что образование пентандиола-1,2 и петандиола-1,5 при гидрировании фурилового спирта не может проходить через стадию восстановления двойных связей в цикле, поскольку тетрагидрофуриловый спирт не подвергается гидрогенолизу в заметных количествах.

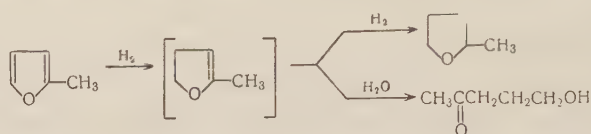
К аналогичным представлениям о механизме реакции гидрогенолиза фуранового цикла пришли Смит и Фуцек <sup>(2)</sup> при изучении сравнительного гидрогенолиза фурана и тетрагидрофурана в растворе уксусной кислоты на том же платиновом катализаторе. Коннор и Адкинс <sup>(3)</sup> исследовали гидрогенолиз силывана и тетрагидросилывана, фурилового и тетрагидрофурилового спиртов на хромите меди в жидкой фазе и установили резко отличное отношение к гидрогенолизу фуранового и тетрагидрофуранового циклов. Тетрагидрофуриловый спирт, подвергаясь гидрогенолизу в незначительной степени, давал почти исключительно 1,5-пентандиол, тогда как фуриловый спирт в тех же условиях превращался в смесь почти равных количеств пентандиола-1,2 и пентандиола-1,5. В одинаковых условиях гидрирования из силывана получалось 70% продуктов гидрогенолиза, а тетрагидросилыван на 74% оставался без изменения.

Таким образом, перечисленными выше работами было доказано, что тетрагидрофурановый цикл в условиях жидкофазного гидрирования совершенно не обладает той способностью к гидрогенолизу, какая в высокой степени свойственна кольцу фурана. Это различие в поведении фуранового и тетрагидрофуранового циклов в условиях каталитического гидрирования имеет место также при проведении реакции в паровой фазе на никелевом <sup>(4)</sup> и скелетном никель-алюминиевом <sup>(5)</sup> катализаторах. Вильсон <sup>(4)</sup> исследовал сравнительный гидрогенолиз силывана и тетрагидросилывана в паровой фазе на никелевом катализаторе и нашел, что тетрагидросилыван при 100° остается без изменения, а при 250° претерпевает глубокий распад с образованием газообразных продуктов. Следовательно, и в паровой фазе гидрирование двойных связей в фурановом цикле не предшествует гидрогенолизу цикла.

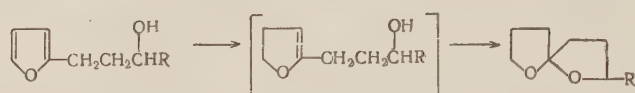
Недавно нами <sup>(6)</sup> было показано, что на Rt-угле при 250—300° гомологи тетрагидрофурана изомеризуются в алифатические кетоны. Однако эта реакция протекает гораздо медленнее, чем непосредственный гидрогенолиз



самых алкилфуранов в этих же условиях, и поэтому невозможно считать тетрагидрофураны промежуточными соединениями в реакции гидрогенолиза фурановых соединений. Таким образом, все эти исследования приводят к выводу, что гидрогенолиз С—О-связи может происходить или в цикле самого фурана или в цикле дигидрофурана. Образование последнего в качестве промежуточного продукта доказывается превращением силвана в  $\gamma$ -ацетопропиловый спирт при гидрировании в присутствии воды (7):

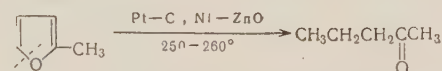


Косвенным доказательством ступенчатого гидрирования связей в фурановом цикле является также образование спиранов в условиях гидрирования 3-фурилалканолов на никелевом и меднохромовом катализаторах. Александер с сотр. (8) предлагают следующую схему образования спиранов:

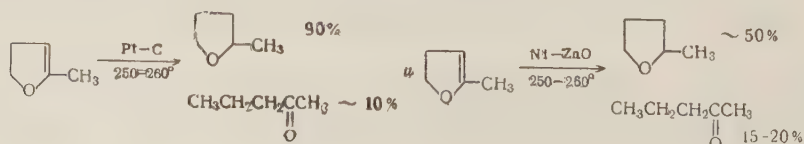


Основываясь на этих экспериментальных данных, некоторые исследователи (4, 9) считают образование дигидрофурана промежуточной стадией в реакции гидрогенолиза фуранового цикла. Вместе с тем Брэдли (10), измеряя скорость гидрирования фурана на платиновом катализаторе, нашел, что присоединение 3 мол. водорода не идет ступенчато, так как все кривые гидрирования были плавными. Этот факт в связи с изложенным выше можно истолковать в том смысле, что гидрирование в присутствии воды создает условия, благоприятные для иного течения процесса и что, следовательно, решение вопроса о том или ином механизме реакции гидрогенолиза фуранового цикла не может быть дано результатами гидрирования фуранового кольца в присутствии воды.

В настоящей работе мы исследовали гидрирование дигидросильвана в газовой фазе на платинированном угле и никеле на окиси цинка при 250—260°. Как известно, силван в этих условиях полностью расщепляется по С—О-связи 1—5 с образованием метилпропилкетона (11). Тетрагидросильван на Ni—ZnO остается без изменения, а на Pt—C подвергается изомеризации в пентанон-2 (6), причем скорость образования кетона в этом случае значительно меньше, чем скорость образования его в результате гидрогенолиза силвана:



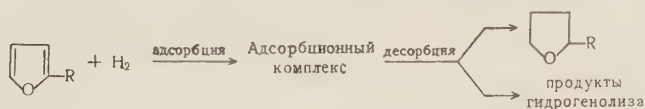
Дигидросильван, если он образуется в качестве промежуточного соединения при гидрогенолизе силвана, должен был бы превращаться в метилпропилкетон с такой же легкостью и настолько же полно, как и силван. Однако проведенные нами опыты показывают, что основной реакцией при гидрировании дигидросильвана на Pt—C и Ni—ZnO при 250—260° является не гидрогенолиз С—О-связи, а гидрирование С-С-связи в цикле:



Образование метилпропилкетона при гидрировании дигидросильвана на  $\text{Pt} - \text{C}$  может происходить в результате вторичной реакции изомеризации тетрагидросильвана. На  $\text{Ni} - \text{ZnO}$  тетрагидросильван не изомеризуется в метилпропилкетон, поэтому в этом случае необходимо допустить, что дигидросильван претерпевает гидрогенолиз по  $\text{C} - \text{O}$ -связи 1—5 в пентанон-2. При гидрировании дигидросильвана на  $\text{Ni} - \text{ZnO}$  кроме тетрагидросильвана и метилпропилкетона образуются также в значительном количестве (30—35%) соединения с высокой температурой кипения.

Способность  $\text{C}=\text{C}$ -связи в цикле дигидрофурана легко восстанавливаться на  $\text{Pt} - \text{C}$  и  $\text{Ni} - \text{ZnO}$  связана, очевидно, с тем, что эта связь обладает, по существу, свойствами простой олефиновой связи. Вследствие этого она должна гидрироваться приблизительно с такой же легкостью, как и двойная связь в боковой цепи алкенилфуранов и значительно легче, чем  $\text{C} - \text{O}$ -связь в цикле дигидрофурана. Вместе с тем, согласно выводам мультиплетной теории (<sup>12</sup>), гидрирование первой двойной связи в цикле фурана происходит значительно труднее, чем гидрирование олефиновой связи, и приблизительно так же, как гидрогенолиз  $\text{C} - \text{O}$ -связи в фурановом цикле. Отсюда следует, что разрыв  $\text{C} - \text{O}$ -связи с значительно большей вероятностью должен проходить в цикле самого фурана, что и находит полное подтверждение в проведенном нами эксперименте.

Полученным нами результатам можно дать и другое истолкование. Именно, можно предполагать, что кольцо сильвана, находясь в адсорбированном состоянии, гидрируется сначала по одной  $\text{C}=\text{C}$ -связи, а затем такой адсорбированный дигидросильван может далее гидрироваться в тетрагидросильван или подвергаться гидрогенолизу или, наконец, присоединять элементы воды по двойной связи. Эксперимент показывает, что если сначала и может гидрироваться только одна  $\text{C}=\text{C}$ -связь в фурановом цикле, то такой продукт частичного восстановления должен, не десорбируясь, подвергаться дальнейшим превращениям в указанных выше направлениях. Вообще же метод доказательства механизма гидрогенолиза фуранового кольца, состоящий в исследовании поведения возможных промежуточных форм (в нашем случае дигидросильвана и тетрагидросильвана) в одинаковых условиях проведения реакции, не может ответить на вопрос о том, в какой последовательности протекают процессы гидрирования на поверхности катализатора, так как он, по существу, включает рассмотрение стадий десорбции и адсорбции промежуточных соединений. Принимая во внимание все вышесказанное можно на основании наших опытов утверждать, что образование дигидрофурана не является промежуточной стадией в реакции гидрогенолиза фуранового кольца. Другими словами, с поверхности катализатора после ряда элементарных актов процесса гидрирования фуранового цикла десорбируются или тетрагидропроизводные, или продукты гидрогенолиза цикла по эфирной связи:



### Экспериментальная часть

**Катализаторы.** Платинированный уголь готовился пропитыванием активированного угля рассчитанным количеством раствора платинохлористоводородной кислоты и последующим восстановлением водородом в реакционной трубке при 200—250°. Катализатор содержал 5% мелкодисперсной платины.  $\text{Ni} - \text{ZnO}$ , содержащий 30%  $\text{Ni}$ , получался совместным осаждением едким кали гидроокисей никеля и цинка из раствора их нитратов и восстановлением водородом при 200—300°.

**Исходные вещества.** Дигидросильван был получен дегидратацией ацетопропилового спирта по методу Киридис и Циенти (<sup>13</sup>). После

разгонки на эффективной колонке он имел следующие константы: т. кип. 79—80°/750 мм,  $d_4^{20}$  0,9039 и  $n_D^{20}$  1,4297. Найдено  $MR$  24,02; для  $C_5H_8O$  вычислено  $MR$  24,26. Чистый силван (т. кип. 64—66°/750 мм,  $d_4^{20}$  0,9121,  $n_D^{20}$  1,4320) выделялся из продажного препарата обработкой последнего Натрием и разгонкой на эффективной колонке. Опыты по сравнительному гидрированию силвана и дигидросилвана проводились по проточному методу при 250—260° и нормальном давлении. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой в середине слоя катализатора. Вещество подавалось в зону реакции с объемной скоростью 0,1 час<sup>-1</sup>. Катализаты высушивались поташом и разгонялись на колонке эффективностью в 40 т. т.

Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Продукты гидрирования силвана и дигидросилвана на Pt — С и Ni — ZnO при 250—260°

Исходное вещество	Продукты гидрирования на Pt — С	Продукты гидрирования на Ni — ZnO
Силван	Пентанон-2 (~100%): т. кип. 109—101,5° $d_4^{20}$ 0,8080, $n_D^{20}$ 1,3912	Пентанон-2 (95—100%)
Дигидросилван	Тетрагидросилван (90%) т. кип. 79—80° $d_4^{20}$ 0,7582, $n_D^{20}$ 1,4060 Пентанон-2 (~10%)	Тетрагидросилван (50%), пентанон-2 (15—20%), соединения с т. кип. выше 105° (30—35%)

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
20 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Kaufman, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 45, 3029 (1923). <sup>2</sup> H. Smith, J. Fuzek, J. Am. Chem. Soc., 71, 415 (1949). <sup>3</sup> R. Connor, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 54, 4687 (1932). <sup>4</sup> C. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 70, 1313 (1948). <sup>5</sup> Н. И. Шуйкин, В. А. Тулупов, И. Ф. Бельский, ЖОХ, 25, 1175 (1955). <sup>6</sup> Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, 120, 548 (1958). <sup>7</sup> К. С. Топчиев, ДАН, 19, 497 (1938); L. Schniepp, H. Geller, R. Korff, J. Am. Chem. Soc., 69, 672 (1947). <sup>8</sup> K. Alexander, L. Hafner, G. Smith, L. Schniepp, J. Am. Chem. Soc., 72, 5506 (1950); 73, 2725 (1951). <sup>9</sup> A. P. Dunlop, F. N. Peters, The Furans, Am. Chem. Soc., Monogr. Ser., N. Y., 1953. <sup>10</sup> C. W. Bradley, Jowa State Coll. J. Sci., 12, 108 (1937); Chem. Abstr., 32, 2531 (1938). <sup>11</sup> Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, 116, 621 (1957). <sup>12</sup> А. А. Баландин, А. А. Пономарев, ЖОХ 26, 1146 (1956). <sup>13</sup> L. Kyrides, F. Zienty, J. Am. Chem. Soc., 68, 1385 (1946).



Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ, Н. Н. БУБНОВ и А. Е. ШИЛОВ

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕКОМБИНАЦИИ ТРИФЕНИЛМЕТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 23 V 1958)

Изучая кинетику диссоциации гексафенилэтана по скорости поглощения кислорода и окиси азота <sup>(1)</sup>, Циглер с сотрудниками обратили внимание на то, что энергия активации распада гексафенилэтана на радикалы (18—20 ккал) значительно превышает теплоту его диссоциации (11—12 ккал). Это означает, что обратная реакция рекомбинации трифенилметильных радикалов должна протекать с энергией активации, равной разности энергии активации диссоциации и теплоты диссоциации гексафенилэтана (6—8 ккал).

С помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) оказалось возможным проверить этот вывод, непосредственно измеряя скорость димеризации трифенилметильных радикалов в растворе. Для этого запаянный капилляр с толуольным раствором гексафенилэтана, нагретый до 100°, быстро охлаждался до температуры опыта в термостатированной жидкости, помещенной в резонатор ЭПР-спектрометра. Таким образом, удавалось получить значительные сверхравновесные концентрации трифенилметильных радикалов и измерять скорость их рекомбинации. Специальными опытами было показано, что при применении тонкостенного капилляра с внутренним диаметром около 1 мм температура раствора в капилляре устанавливалась в первые же секунды. Измерения проводились на ЭПР-спектрометре с высокочастотной модуляцией магнитного поля. Раствор гексафенилэтана получался путем встряхивания раствора трифенилхлорметана в толуоле с цинковой пылью до исчезновения реакции на хлор. Концентрация приготовленного таким образом гексафенилэтана определялась газометрически по количеству поглощенной окиси азота. Концентрация трифенилметильных радикалов в ходе реакции измерялась по отношению интегральных интенсивностей сигналов ЭПР взятого раствора и раствора дифенилпикрилгидразила известной концентрации. Измерение скорости димеризации проводилось в интервале от —64 до —9°. Быстрое изменение сигнала при температуре —9° регистрировалось кино съемкой экрана осциллографа. На рис. 1 приведены две кинетические кривые рекомбинации трифенилметильных радикалов при —64° и —35°. Из рисунка видно, что скорость рекомбинации заметно увеличивается с повышением температуры.

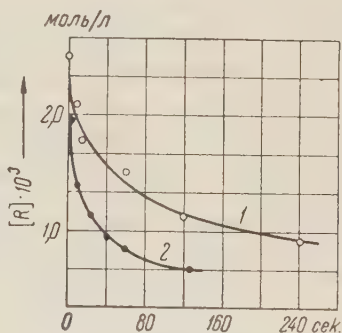


Рис. 1. Кинетика димеризации трифенилметильных радикалов в толуоле. 1 — при температуре —64°, 2 — при температуре —35°

Кинетика рекомбинации радикалов с учетом обратной реакции следует кинетическому уравнению:

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_2[R]^2 + k_1\left(\frac{a-[R]}{2}\right), \quad (1)$$

где  $[R]$  — концентрация радикалов,  $k_2$  — константа скорости рекомбинации радикалов,  $k_1$  — константа скорости диссоциации гексафенилэтана,  $\frac{a-[R]}{2}$  — концентрация недиссоциированного гексафенилэтана ( $a$  —

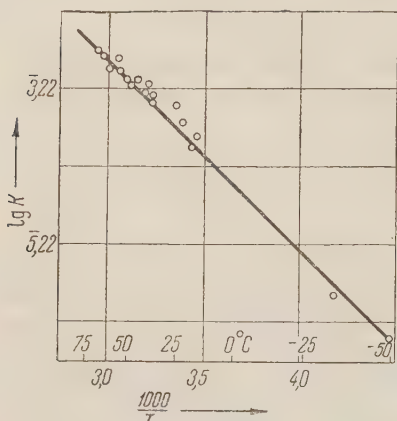


Рис. 2. Температурная зависимость константы равновесия диссоциации гексафенилэтана в толуоле

количество поглощенного NO). Выразив  $k_1 = k_2 K$  ( $K$  — константа равновесия реакции  $2(C_6H_5)_3C \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$ ), можно из уравнения (1) определить  $k_2$ . Из равновесной концентрации радикалов в интервале от  $+60$  до  $-50^\circ$  определена константа равновесия диссоциации гексафенилэтана в толуоле. На рис. 2 приведена температурная зависимость константы равновесия в координатах  $\lg K$  от  $1000/T$ . Расчет по методу наименьших квадратов дает следующее значение  $\lg K$ :

$$\lg K = 4,944 - 11200/4,576T$$

( $K$  в мол/л).

Значение константы равновесия и  $\Delta H$  (11,2 ккал) очень хорошо совпадают с величинами, определенными другими

методами <sup>(2)</sup>. Константу скорости рекомбинации радикалов можно было вычислять как интегрируя уравнение (1), так и непосредственно по уравнению (1), определяя  $\frac{d[R]}{dt}$  графическим дифференцированием кинетических кривых. Второй путь оказался более удобным, так как он давал возможность избежать неопределенности в выборе начальной концентрации  $[R]_0$ , связанной с понижением температуры в первый момент реакции. Постоянство константы по ходу реакции являлось критерием правильности кинетического уравнения (1) и одновременно постоянства температуры в ходе реакции. На рис. 3 приведена температурная зависимость константы скорости димеризации. Можно видеть, что хорошо выполняется аррениусовская зависимость. Найденная константа скорости описывается следующей формулой:

$$k_2 = 3,85 \cdot 10^7 e^{\frac{-6950 \pm 500}{RT}} \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{сек}^{-1} \text{)}.$$

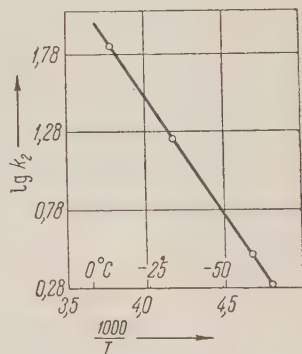


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости димеризации трифенилметильных радикалов в толуоле

Таким образом, в результате прямого определения скорости димеризации трифенилметильных радикалов оказался подтвержденным не только сам факт наличия энергии активации в этой реакции, но и величина ее, совпадающая с разностью энергии активации диссоциации и энергии разрыва связи C—C гексафенилэтана.

Отметим, что несмотря на значительную инертность радикалов  $(C_6H_5)_3C\cdot$ , что отличает их от радикалов других типов, например, алкильных, величина энергии активации их димеризации удовлетворительно укладывается

в общую зависимость энергии активации от теплового эффекта реакции  $E = 11,5 - 0,25 Q$  (<sup>3</sup>), которая выполняется для большинства радикальных реакций.

Выражаем благодарность члену-корреспонденту АН СССР В. В. Воеводскому за проявленный интерес к работе.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
14 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> K. Ziegler, A. Seib et al., Ann. Chem., 551, 153 (1942); K. Ziegler, Trans. Farad. Soc., 30, 13 (1934). <sup>2</sup> K. Ziegler, L. Ewald, Ann. Chem., 473, 163 (1929); E. Müller, J. Müller-Rodloff, W. Bunge, Ann. Chem., 520, 235 (1935); 521, 89 (1936). <sup>3</sup> Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1954.



Е. А. ЕФИМОВ и И. Г. ЕРУСАЛИМЧИК

## ГЕРМАНИЕВЫЙ ЭЛЕКТРОД С $p-n$ -ПЕРЕХОДОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 V 1958)

В ранее выполненных работах <sup>(1,2)</sup> было показано, что процесс анодного растворения германия зависит от концентрации дырок на поверхности полупроводника. В связи с этим представлялось интересным исследовать поведение германиевого электрода с созданным на нем  $p-n$ -переходом, с помощью которого можно было бы как инжектировать дырки, так и создавать в германии область, обедненную носителями.

В настоящей работе опыты проводились на пластинке германия электронного типа проводимости с удельным сопротивлением  $20 \text{ ом} \cdot \text{см}$  и диффузионной длиной  $1 \text{ мм}$ . Исходная толщина пластинки  $250 \text{ мк}$ . На одной стороне пластинки путем сплавления индия создавался  $p-n$ -переход общей площадью около  $0,04 \text{ см}^2$ . На этой же стороне электрода сплавлялся кольцевой омический контакт (база). Вся германиевая пластинка с выводами изолировалась силиконовым лаком за исключением участка, противолежащего  $p-n$ -переходу и равного ему по площади. Электрическая схема позволяла производить измерения потенциала электрода при различных плотностях тока, как при подаче обратного смещения на  $p-n$ -переход, так и при разомкнутой внешней цепи перехода. Все опыты проводились в  $0,1 N \text{ HCl}$  при  $20^\circ$  в атмосфере азота.

На рис. 1 даны поляризационные кривые для процесса анодного растворения германия, снятые в интервале плотностей тока  $10^{-6}—10^{-2} \text{ а/см}^2$  при различных способах включения  $p-n$ -перехода. Кривая 2 показывает изменение потенциала германиевого анода, когда положительный полюс источника тока соединен с кольцевым омическим контактом, а внешняя цепь  $p-n$ -перехода (между кольцевым базовым контактом и сплавленным индием) разомкнута. Эта кривая при плотностях тока около  $3 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$  отклоняется в сторону более положительных значений потенциала из-за нехватки дырок на поверхности германия при высоких скоростях анодного процесса <sup>(2)</sup>. Если на  $p-n$ -переход, находящийся на противоположной стороне пластинки, подать обратное смещение —  $30 \text{ в}$ , то полученная при этих условиях поляризационная кривая совпадает с кривой 2. Это явление наблюдается только для пластин толщиной свыше  $100 \text{ мк}$ .

Так как скорость анодного растворения германия лимитируется количеством дырок, приходящих в единицу времени на поверхность полупроводника <sup>(1,2)</sup>, то следует ожидать, что всякая инжекция дырок в германий должна приводить к уменьшению поляризации электродной реакции. Кривая 1 рис. 1 получена при присоединении положительного полюса источника тока не к кольцевому базовому контакту, а к сплавленному в германий индию, т. е. к  $p$ -области германия. Здесь  $p-n$ -переход включен в прямом направлении и инжектирует дырки к границе раздела германий — электролит. Эти дырки будут потребляться при электрохимической реакции и ускорять процесс анодного растворения германия. Поэтому электродная реакция здесь будет протекать почти с той же скоростью, как и для германия  $p$ -типа. Этим и объясняется тот факт, что кривая 1 почти не отличается от

аналогичной кривой, полученной для процесса анодного растворения германия р-типа в работе (2).

Кривая 3 снята на том же электроде, что и кривая 2, но толщина пластинки германия была уменьшена до 25 мкм химическим травлением. Положительный полюс источника тока был присоединен к базе, а внешняя цепь р—п-перехода разомкнута. В этих условиях процесс анодного растворения германия при  $I > 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup> протекает с более высокой поляризацией, чем для толстых германиевых пластинок (кривая 2). Это явление связано с ионизацией числа дырок, генерируемых во всем объеме полупроводника в связи с уменьшением геометрических размеров электрода.

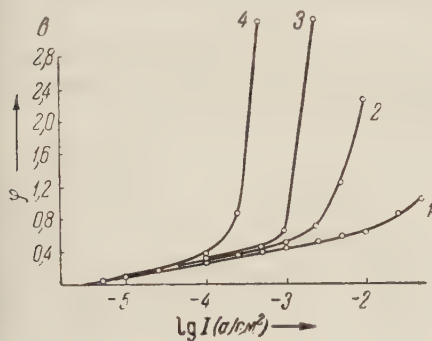


Рис. 1. Поляризационные кривые для германиевого электрода с р—п-переходом. Объяснения в тексте

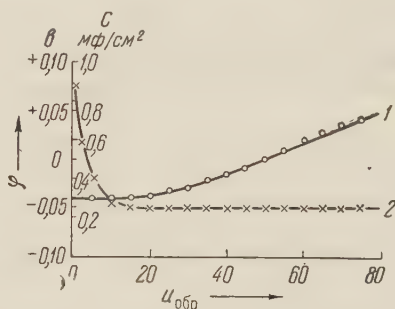


Рис. 2. Емкость и потенциал германиевого электрода в зависимости от величины обратного смещения, подаваемого на р—п-переход. Объяснения в тексте

Если на таком электроде одновременно подать на р—п-переход обратное смещение 30 в, то кривая  $\varphi - \lg I$  (рис. 1, 4) будет отклоняться от линейного вида в сторону высоких значений потенциала при более низких плотностях тока ( $I \approx 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup>). По мере подачи обратного смещения на р—п-переход увеличивается ширина зоны, обедненной носителями тока. Это еще больше уменьшает объем полупроводника, в котором генерируются дырки, потребляемые при анодной реакции, что не может не сказаться на величине тока насыщения. Следует подчеркнуть, что данный эффект наблюдается только на очень тонких пластинках.

Ширина обедненного слоя объемного заряда для сплавного р—п-перехода (3) равна

$$D = \sqrt{2\epsilon\mu\rho u_{обр}}, \quad (1)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная,  $\mu$  — подвижность основных носителей тока,  $\rho$  — удельное сопротивление германия,  $u_{обр}$  — обратное смещение.

Отсюда следует, что увеличивая  $u_{обр}$  можно настолько расширить область объемного заряда, что она будет выходить на поверхность германия, соприкасающуюся с электролитом. Для того, чтобы проследить поведение электрода в этих условиях, нами были измерены его потенциал (рис. 2, 1) и емкость на частоте 5000 гц (рис. 2, 2) при различной величине обратного смещения на р—п-переходе. Опыты проводились в 0,1 N HCl на германиевой пластинке толщиной 25 мкм. Внешнее напряжение на электролизер не подавалось.

Как видно из рис. 2, с увеличением  $u_{обр}$  до 15—20 в емкость электрода резко падает, а затем становится постоянной. В противоположность этому потенциал электрода до  $u_{обр} = 15 \div 20$  в не меняется, а затем начинает медленно возрастать. Такой ход кривых связан с выходом объемного заряда р—п-перехода при  $u_{обр} \approx 15 \div 20$  в на границу раздела германий—электролит. Действительно, согласно уравнению (1) при  $u_{обр} = 20$  в и  $\rho = 20$  ом·см ширина

объемного слоя составит  $\sim 20 \mu$ , что соответствует толщине  $n$ -слоя германия в применяемом электроде.

Падение емкости с возрастанием ширины объемного заряда до его выхода на поверхность электрода, по-видимому, вызвано увеличением расстояния между ионной обкладкой слоя и центрами положительных зарядов на поверхности германия из-за втягивания дырок  $p-n$ -переходом. После выхода объемного заряда на поверхность обедненный слой, лишенный носителей тока, занимает всю толщу пластинки. Носителями положительных зарядов в этом слое являются ионизированные атомы доноров, которые не могут менять своего положения в решетке. Этим и обуславливается постоянство значений емкости двойного слоя при обратных смещениях, больших  $20 \text{ В}$ .

При выходе объемного заряда на поверхность процесс саморастворения германия замедляется вследствие нехватки дырок, и потенциал электрода приобретает более положительное значение (рис. 2, 1).

Поступило  
21 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Brattain, C. Gorggett, Bell Syst. Techn. J., **34**, 129 (1955). <sup>2</sup> Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, **32**, 413 (1958). <sup>3</sup> W. Shockley, Bell Syst. Techn. J., **28**, 435 (1949)



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Ю. КОЖЕВНИКОВ, О. В. ТРАВИН и Е. Н. ЯРХО

**ВЛИЯНИЕ  $\text{CaF}_2$  НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА МЕЖДУ  
ЖИДКИМ ЖЕЛЕЗОМ И ЖЕЛЕЗИСТО-ИЗВЕСТКОВЫМИ ШЛАКАМИ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 24 V 1958)

Из практики сталеплавильного производства известно, что введение в шлак флюорита способствует формированию гомогенных шлаков, увеличивает их жидкотекучесть и, следовательно, ускоряет протекание физико-химических процессов в системе металл — шлак, в том числе и процесса дефосфорации. Однако по вопросу о влиянии  $\text{CaF}_2$  на распределение фосфора имеются противоречивые мнения.

Так, Винклер и Чипман <sup>(1)</sup> считают фтористый кальций простым разбавителем шлака, не оказывающим заметного влияния на равновесие распределения фосфора. Напротив, Герасименко и Спейт <sup>(2)</sup>, исходя из представлений о полной ионизации соединений и окислов в жидких шлаках, на основании данных работы <sup>(1)</sup> пришли к выводу, что введение  $\text{CaF}_2$  значительно изменяет величину константы равновесия реакции фосфора. Для объяснения этого авторы вынуждены были допустить образование в жидких шлаках комплексных анионов, состоящих из  $\text{F}^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ . Как показали впоследствии Флуд и Гриотхейм <sup>(3)</sup>, этого не наблюдается, если при вычислении ионных долей катионов и анионов воспользоваться определением физической модели любого ионного раствора как двух независимых растворов анионов и катионов, вдвинутых друг в друга <sup>(4)</sup>.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния добавок  $\text{CaF}_2$  на распределение фосфора между жидким железом и железисто-известковыми шлаками.

Фтористый кальций дает в расплаве окислов однозарядный анион  $\text{F}^-$  ( $R_{\text{F}} = 1,33 \text{ \AA}$ ), радиус которого почти не отличается от радиуса иона кислорода ( $R_{\text{O}^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$ ). Таким образом, в шлаках системы  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{CaF}_2$  присутствуют два простых аниона одинакового размера, но различного заряда. Поэтому влияние  $\text{F}^-$  на распределение фосфора принципиально отлично от влияния комплексных анионов  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{AlO}_2^-$ .

В данном исследовании был применен метод последовательного насыщения <sup>(5, 6)</sup>, идея которого заключается в насыщении железа при постоянной температуре радиоактивным фосфором  $\text{P}^{32}$ , предварительно вводимым в шлак. Метод последовательного насыщения позволяет: 1) создать изотермические условия для системы металл — шлак; 2) надежно фиксировать состояние равновесия; 3) определять температурную зависимость показателя распределения фосфора  $L_{\text{P}}$  для шлака постоянного состава. Можно показать, что в этих условиях

$$\frac{d \ln L_{\text{P}}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{\Delta H^0 - \Sigma \Delta H_{\text{см}}}{RT^2}, \quad (1)$$

где  $\Delta H$  — тепловой эффект перехода фосфора из жидкого железа в шлак данного состава;  $\Delta H^0$  — тепловой эффект в стандартных условиях (между чистыми веществами),  $\Sigma \Delta H_{\text{см}}$  — сумма теплот смешения фосфора с металлическим и  $\text{FeO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  шлаковыми расплавами.

Интегрирование уравнения (1) дает

$$\lg L_P = \lg \frac{I_{\text{ш}}}{I_{\text{м}}} = - \frac{\Delta H}{4,575T} + B, \quad (2)$$

где  $I_{\text{ш}}$  и  $I_{\text{м}}$  — скорости счета проб шлака и металла при равновесии (имп/мин);  $B$  — энтропийный член, численно равный изменению энтропии реакции при переходе фосфора из 1% раствора фосфора в металле в 1% раствор в шлаке. Следовательно,  $B = - \Delta S^0/4,575$ .

Изменение величин  $\Delta H$  и  $\Delta S^0$  зависит только от состава шлака, так как растворы фосфора в железе при концентрациях до 1% подчиняются закону Генри (<sup>7,8</sup>). Это позволяет данные для системы  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{CaF}_2$  сопоставить с полученными значениями термодинамических функций реакции дефосфорации железа железисто-известковыми шлаками (<sup>6</sup>) и таким путем установить в чистом виде влияние  $\text{CaF}_2$ .

Т а б л и ц а

Шифр шлака	Состав шлака, вес. %						
	CaO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>
A	28,0	41,02	21,97	6,00	0,030	—	—
B	35,0	34,80	20,71	9,26	0,040	—	0,10

Температурная зависимость  $\lg L_P$  для исследованных шлаков (см. табл. 1) изображена на рис. 1. Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямые линии, описываемые уравнениями

$$\text{для шлака A} \quad \lg L_P = \frac{20900}{T} - 9,40. \quad (3)$$

$$\text{для шлака B} \quad \lg L_P = \frac{21300}{T} - 9,25; \quad (4)$$

Из этих уравнений, а также уравнения

$$\lg L_P = \frac{14000}{T} - 6,41 + 2,5 N_{\text{CaO}}, \quad (5)$$

которое описывает распределение фосфора между жидким железом и шлаками системы  $\text{CaO} - \text{FeO}$  (<sup>6</sup>), можно определить влияние частичной замены  $\text{CaO}$  на  $\text{CaF}_2$ . Результаты подобного сопоставления для 1600° приведены

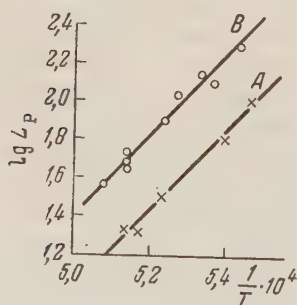


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\lg L_P$  от величины обратной температуры для шлаков системы  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{CaF}_2$ . A — 6,0%  $\text{CaF}_2$ ; B — 9,26%  $\text{CaF}_2$

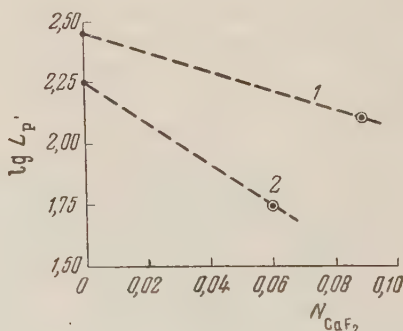


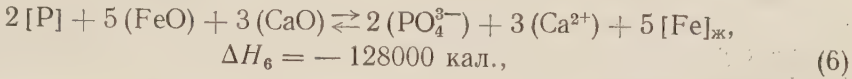
Рис. 2

Рис. 2. Влияние частичной замены  $\text{CaO}$  флюоритом в шлаках системы  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{CaF}_2$  на величину показателя распределения фосфора ( $t = 1600^\circ$ ). 1 —  $N_{\text{CaO}} + N_{\text{CaF}_2} = 0,534$ ; 2 —  $N_{\text{CaO}} + N_{\text{CaF}_2} = 0,452$

на рис. 2, из которого видно, что введение  $\text{CaF}_2$  взамен  $\text{CaO}$  приводит к снижению показателей распределения фосфора. Для объяснения этого факта

необходимо сравнить значения  $\Delta H$  и  $\Delta S^0$  перехода фосфора из железа в шлаки систем  $\text{CaO} - \text{FeO}$ ,  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{CaF}_2$ .

При низких концентрациях фосфора, между железом и железисто-известковыми шлаками протекает реакция (6,9)



продуктом которой является фосфат-ион. При увеличении в железисто-известковом шлаке концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  сверх 3% имеет место гомогенная реакция образования фосфата кальция



или суммарная реакция, протекающая между железом и шлаками системы  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{P}_2\text{O}_5$



Изменение энтропии при этой реакции равно  $-37,5$  кал/град·г-атом. Сопоставляя  $\Delta H_8$  и  $\Delta S_8^0$  со значениями изменения теплового эффекта и энтропии при переходе фосфора из железа в шлаки системы  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{CaF}_2$  (рис. 3), равные  $-96000$  кал/г-атом и  $-42,5$  кал/град·г-атом, видим, что они весьма близки друг к другу. Таким образом, введение  $\text{CaF}_2$  в железисто-известковые шлаки приводит к снижению  $L_p$  вследствие резкого уменьшения значения  $\Delta S^0$ , т. е. в расплаве образуются прочные ассоциации ионов (катионов и анионов). Совпадение значений  $\Delta H_8$  и теплового эффекта реакции фосфора в рассматриваемом случае (в расчете на 1 г-атом) позволяет предположить протекание реакции (8), идущей с образованием фосфата кальция. Иными словами, введение  $\text{CaF}_2$  в шлак способствует протеканию реакции (7) при очень низких концентрациях  $\text{P}_2\text{O}_5$  в шлаке, т. е. стабилизирует фосфат кальция. Это обусловлено тем, что наличие электростатически слабого фтор-иона уменьшает поляризуемость катиона  $\text{Ca}^{2+}$ , т. е. усиливает поле катиона  $\text{Ca}^{2+}$  в микрообластях шлакового расплава, содержащих анионы  $\text{PO}_4^{3-}$ . Это равноценно усилению взаимодействия ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в шлаковом расплаве, которое приводит к ассоциациям указанных ионов в стабильные группировки даже при незначительных концентрациях  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Подобные группировки ионов в данном случае могут состоять из  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{F}^-$ , причем по строению и составу они могут соответствовать фтор-апатиту  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  — магматическому минералу, присутствующему в изверженных породах (10). Строение молекулы фтор-апатита сложнее, чем молекулы фосфата кальция. Соответственно этому изменение энтропии при переходе фосфора из железа в шлаки системы  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{CaF}_2$  несколько меньше величины  $\Delta S_8^0$ , а значение теплового эффекта больше, чем  $\Delta H_8$ .

Таким образом, введение в железисто-известковые шлаки  $\text{CaF}_2$  приводит к образованию, даже при низких концентрациях  $\text{P}_2\text{O}_5$ , прочных ионных группировок, по составу соответствующих химическому соединению — фтор-апатиту. Как было показано (9), в расплавах  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{P}_2\text{O}_5$  усто-

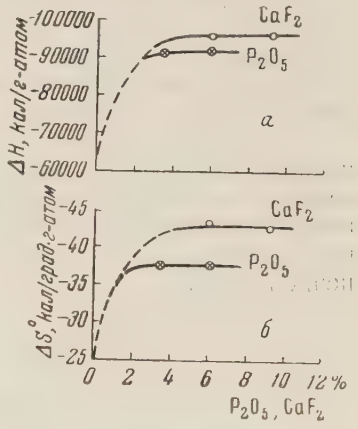


Рис. 3. Влияние добавок  $\text{CaF}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в железисто-известковые шлаки на величины теплового эффекта и энтропии реакции дефосфораций железа.



чивые группировки ионов соответствуют молекуле фосфата кальция. В подобных ионных группировках — молекулах, находящихся в жидких шлаках, действует лишь принцип обезлички в отношении катионов, которые и обеспечивают, в основном, перенос тока (<sup>11-13</sup>). Для фосфата кальция, например, обнаружена однокатионная проводимость (<sup>11</sup>). Для системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  число переноса  $\text{Ca}^{2+}$  меньше единицы и уменьшается с увеличением концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так как перенос тока в этом случае может осуществляться катионом  $\text{Al}^{3+}$  (<sup>12</sup>).

Полученные данные позволяют считать, что теория реальных металлургических шлаков, при описании их физической модели, являющейся основой дальнейших количественных расчетов, должна исходить из факта: образования в расплаве окислов устойчивых группировок ионов, соответствующих по составу формулам определенных химических соединений. Поэтому написание реакций должно производиться в «молекулярной форме». Это значительно облегчает интерпретацию данных по термодинамике металлургических реакций и упрощает расчеты активностей компонентов в шлаках. Подобная модель жидких шлаков не противоречит ионной природе их строения, подтвержденной многочисленными экспериментальными исследованиями электрохимических свойств жидких шлаков. Химические соединения (фосфаты, силикаты) или устойчивые группировки ионов в шлаке могут диссоциировать на катионы и комплексные анионы только при значительном понижении концентрации кислых окислов. Однако для реальных металлургических шлаков подобный случай не характерен. Исключение составляет только плавиковый шпат, добавление которого в шлак приводит к стабилизации ионных группировок, содержащих  $\text{PO}_4^{3-}$  при весьма низких концентрациях  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Учитывая, что  $\text{CaF}_2$  резко понижает растворимость  $\text{P}_2\text{O}_5$  в лимонной кислоте, снижая этим ценность фосфат-шлаков как удобрения, его использование в процессах передела фосфористого чугуна следует признать нецелесообразным. Применять  $\text{CaF}_2$  можно только в периоде чистого кипения мартеновской плавки при условии, что процесс ведется с полным опорожнением печи.

Поступило  
24 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. В. Winkler, J. Chipman, Metals Technol., 13 April., Techn. Publ., № 1987 (1946).
- <sup>2</sup> Р. Нерасименко, G. E. Speight, J. Iron and Steel Inst., 166, p. 4, 289 (1950).
- <sup>3</sup> Г. Флуд, К. Гриотхейм, Пробл. совр. металлург., № 3, 3 (1953).
- <sup>4</sup> М. И. Темкин, ЖФХ, 20, в. 1, 105 (1946).
- <sup>5</sup> В. Ф. Суров, О. В. Травин, Л. А. Шварцман, Пробл. металловед. и физ. металл., сборн. 4, 616 (1955).
- <sup>6</sup> И. Ю. Кожевников, Л. А. Шварцман, ДАН, 113, № 2, 376 (1957).
- <sup>7</sup> А. А. Грановская, А. П. Любимов, Сборн. тр. Московск. инст. стали, 32, 79 (1954).
- <sup>8</sup> Д. Б. Буки, Ф. Д. Ричардсон, А. Вел, Пробл. совр. металлург., № 3, 18 (1953).
- <sup>9</sup> И. Ю. Кожевников, И. С. Куликов, Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 196 (1957).
- <sup>10</sup> А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950.
- <sup>11</sup> В. И. Малкин, Л. А. Шварцман, ДАН, 102, № 5, 961 (1955).
- <sup>12</sup> В. И. Малкин, С. Ф. Хохлов, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 108 (1958).
- <sup>13</sup> В. И. Малкин, С. Ф. Хохлов, Л. А. Шварцман, Int. J. Appl. Rad. and Isotopes, 2, № 1, 19 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ, Л. А. ФОКИНА и О. А. ПЕТРИЙ

**ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ  
НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНА  $\text{PtCl}_4^-$  НА РТУТНОМ  
КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 IV 1958)

В случае электровосстановления некоторых анионов, например,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{FeCu}_6^{3-}$ ,  $\text{HgCu}_4^{2-}$  и других, в разбавленных растворах наблюдается резкое торможение реакции, которое связано с электростатическим отталкиванием анионов отрицательно заряженной поверхностью электрода при переходе от положительных зарядов поверхности электрода к отрицательным в точке нулевого заряда <sup>(1)</sup>. Увеличение концентрации индифферентного электролита вызывает увеличение скорости реакции и в некоторых случаях полное снятие торможения. Такое влияние фона можно объяснить тем, что при повышении концентрации катионов фона электрическое поле отрицательных зарядов поверхности электрода экранируется и отталкивание анионов поверхностью электрода уменьшается. Действие органических катионов  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ ,  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ , трибензиламина и других аналогично действию неорганических катионов и проявляется в области потенциалов их адсорбции <sup>(2)</sup>.

Однако различные анионы проявляют различную чувствительность к влиянию добавок индифферентного электролита <sup>(1)</sup>. Так, добавка  $\text{KCl}$  в концентрации  $1N$  полностью снимает торможение реакции восстановления аниона  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , в то время как при восстановлении  $\text{PtCl}_4^-$  в присутствии той же концентрации  $\text{KCl}$  торможение реакции сохраняется, хотя и наблюдается в более узком интервале потенциалов. Поэтому было интересно исследовать действие наиболее активных неорганических и органических катионов на электровосстановление аниона  $\text{PtCl}_4^-$ .

Как известно, эффективность действия катионов фона на реакции электровосстановления возрастает в ряду  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  и  $\text{Ca}^{++} < \text{Sr}^{++} < \text{Ba}^{++}$ , например, в случае электровосстановления  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  скорость реакции при переходе от  $0,01 N \text{ LiCl}$  к  $0,01 N \text{ CsCl}$  возрастает в 40 раз ( $\varphi = -1,0$  в против н. к. э.) <sup>(3)</sup>. На рис. 1\* приведены поляризационные кривые восстановления аниона  $\text{PtCl}_4^-$  в присутствии  $1N$  хлоридов щелочных металлов. Как видно из приведенного рисунка, добавка индифферентного электролита приводит к увеличению скорости реакции во всей области потенциалов адсорбции катионов фона <sup>(4)</sup>. Скорость реакции, как и в случае восстановления  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , зависит от природы катиона фона, но даже в присутствии  $1 N \text{ CsCl}$  торможение реакции полностью не снимается. Органические катионы  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$  и  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$  также ускоряют реакцию электровосстановления  $\text{PtCl}_4^-$ . С увеличением концентрации добавки и длины органической цепи, например, при добавке  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$  эффективность действия орга-

\* На всех рисунках приведена только часть поляризационной кривой, соответствующая отрицательным зарядам поверхности, так как при положительных зарядах наблюдается резкое искажение кривой полярографическими максимумами.

нических катионов возрастает (рис. 2). Органические катионы являются более эффективными добавками, чем даже наиболее эффективный из однозарядных неорганических катионов  $\text{Cs}^+$ , взятый в той же концентрации. Однако эффективность действия катионов на электровосстановление анионов определяется не только их адсорбируемостью, но, по-видимому, соотношением между размерами катиона и положением центра активированной

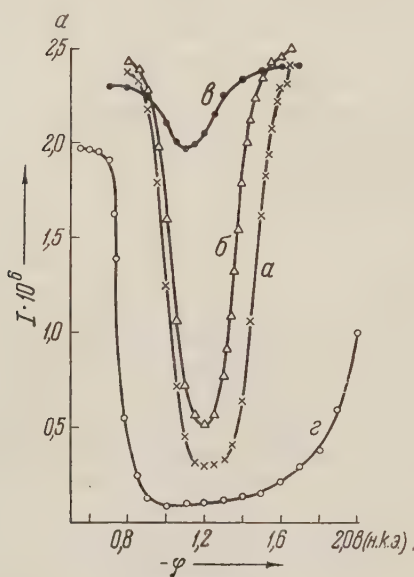


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления  $10^{-3}\text{NK}_2\text{PtCl}_4$  на ртутном капельном электроде в присутствии:  $1\text{N NaCl}$  (а),  $1\text{N KCl}$  (б),  $1\text{N CsCl}$  (в) и без добавок (г)

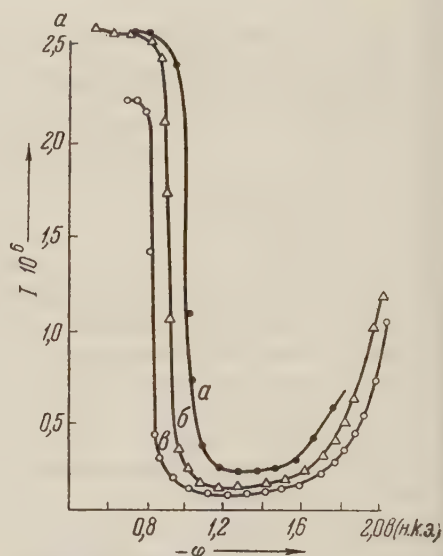


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления  $10^{-3}\text{NK}_2\text{PtCl}_4$  на ртутном капельном электроде в присутствии:  $10^{-3}\text{N}[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Br}$  (а),  $10^{-3}\text{N}[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{SO}_4$  (б) и без добавок (в)

комплекса разряжающегося аниона. Так, катион  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ , который увеличивает скорость реакции восстановления  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (2),  $\text{HgCy}_4^{2-}$  (2) во всей области потенциалов адсорбции катиона в случае восстановления аниона  $\text{PtCl}_4^-$  ускоряет реакцию только при потенциалах, более отрицательных, чем  $-1,2$  в против н. к. э. (рис. 3). Ускорение процесса полностью исчезает при еще более отрицательных потенциалах, вследствие десорбции органического катиона с поверхности электрода. Потенциал, при котором прекращается ускоряющее действие  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$  на реакцию восстановления  $\text{PtCl}_4^-$ , совпадает с потенциалом десорбции, определенным из кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала в случае ртутного электрода (2). В области потенциалов, где наблюдается ускорение реакции в присутствии  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ , поляризационные кривые искажены каталитической волной выделения водорода, которая появляется в присутствии следов платины. При потенциалах более положительных, чем  $-1,2$  в против н. к. э., наблюдается уменьшение скорости восстановления  $\text{PtCl}_4^-$ . С увеличением концентрации  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$  и увеличением концентрации фона относительное торможение реакции проявляется сильнее (рис. 3 и 4).

Такое действие катиона  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$  на восстановление  $\text{PtCl}_4^-$  можно объяснить следующим образом. Анион  $\text{PtCl}_4^-$  имеет плоскую конфигурацию и сильно адсорбируется на поверхности ртути. Вследствие этого переход электронов при его восстановлении происходит на расстояниях, более близких от электрода, чем при восстановлении анионов  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{HgCy}_4^{2-}$ . Неорганические катионы, имеющие маленькие размеры и относительно небольшие



органические катионы, например  $[(CH_3)_4N]^+$ , могут приблизиться к электроду настолько, что электрическое поле этих катионов влияет на восстановление  $PtCl_4^-$ . Находящийся на большом расстоянии от поверхности электрода положительный заряд катиона  $[(C_4H_9)_4N]^+$  оказывается неэффективным вплоть до потенциала  $-1,2$  в против н. к. э. Торможение реакции в этой области потенциалов связано со снятием ускоряющего действия неорганических катионов, вследствие вытеснения адсорбированных при этих потен-

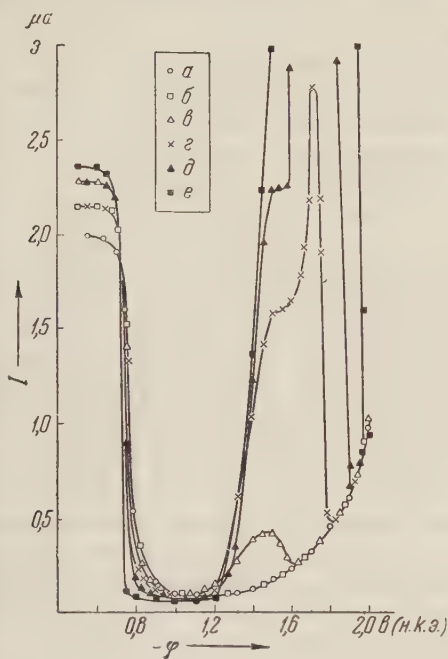


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления  $10^{-3}N K_2PtCl_4$  на ртутном капельном электроде в присутствии: без добавок (а),  $10^{-5}N [(C_4H_9)_4N]_2SO_4$  (б),  $10^{-4}N [(C_4H_9)_4N]_2SO_4$  (в),  $5 \cdot 10^{-4}N [(C_4H_9)_4N]_2SO_4$  (г),  $10^{-3}N [(C_4H_9)_4N]_2SO_4$  (д),  $5 \cdot 10^{-3}N [(C_4H_9)_4N]_2SO_4$  (е)

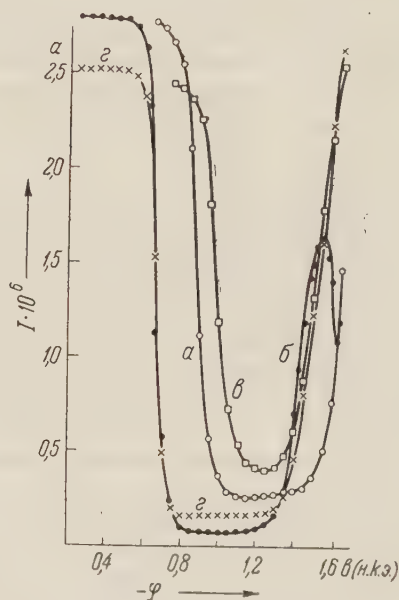


Рис. 4. Поляризационные кривые восстановления  $10^{-3}N K_2PtCl_4$  на ртутном капельном электроде в присутствии:  $0,1N Na_2SO_4$  (а),  $0,1N Na_2SO_4 + 10^{-3}N [(C_4H_9)_4N]_2SO_4$  (б),  $1N Na_2SO_4$  (в),  $1N Na_2SO_4 + 10^{-3}N [(C_4H_9)_4N]_2SO_4$  (г)

циалах неорганических катионов катионом тетрабутиламмонием. При сравнении поляризационных кривых в растворе  $10^{-3}N K_2PtCl_4 + 0,1N Na_2SO_4$  и  $10^{-3}N K_2PtCl_4 + 0,1N Na_2SO_4 + 10^{-3}N [(C_4H_9)_4N]_2SO_4$  с  $I - \phi$  кривыми в тех же растворах без добавки  $0,1N Na_2SO_4$  видно, что увеличение концентрации неорганического катиона приводит к увеличению эффекта относительного торможения реакции восстановления  $PtCl_4^-$  (рис. 4). При дальнейшем увеличении концентрации  $Na_2SO_4$  до  $1N$  область потенциалов, в которой наблюдается торможение реакции, остается той же, что и при добавке  $0,1N Na_2SO_4$ , однако торможение в минимуме кривой несколько уменьшается вследствие того, что при таком соотношении концентраций катиона тетрабутиламмония ( $10^{-3}N$ ) и катиона  $Na^+$  ( $1N$ ) начинает проявляться ускоряющее действие неорганического катиона (рис. 4). Если заменить  $Na^+$  однозарядным катионом большего размера, например  $Cs^+$ , то торможение, связанное с вытеснением с поверхности электрода неорганического катиона катионом  $[(C_4H_9)_4N]^+$ , уменьшается. Однако это различие между  $Na^+$  и  $Cs^+$  сглаживается с увеличением концентрации  $[(C_4H_9)_4N]^+$  и в случае добавки  $10^{-3}N [(C_4H_9)_4N]^+$  к растворам  $10^{-3}N K_2PtCl_4 + 0,1N NaCl$  и  $10^{-3}N K_2PtCl_4 + 0,1N CsCl$   $I - \phi$ -кривые восстановления  $PtCl_4^-$  полностью совпадают.

Увеличение скорости реакции, наблюдаемое при потенциалах, более отрицательных, чем  $-1,2$  в против н. к. э., происходит, по-видимому, вследствие некоторой деформации катиона  $[(C_4H_9)_4N]^+$  у электрода, вследствие чего центр тяжести его заряда приближается к поверхности электрода. Это подтверждается изменением емкости ртутного электрода в присутствии катиона  $[(C_4H_9)_4N]^+$ : до потенциала, при котором происходит десорбция  $[(C_4H_9)_4N]^+$ , начиная с  $\varphi = -1,2$  в против н. к. э., наблюдается увеличение емкости, которое может быть связано с деформацией большого органического катиона у поверхности электрода (2). Подтверждением правильности приведенного объяснения является также тот факт, что при восстановлении аниона  $PtCl_6^{''}$ , который имеет не плоское, а октаэдрическое строение, катион  $[(C_4H_9)_4N]^+$  ускоряет первую стадию реакции восстановления  $PtCl_6^{''}$  во всей области потенциалов адсорбции этого катиона.

В связи с полученными нами экспериментальными данными по влиянию неорганических и органических катионов на реакцию электровосстановления аниона  $PtCl_6^{''}$  необходимо сделать некоторые замечания по работе П. Кивало и Х. Лайтинена (5), в которой подвергается критике теория, объясняющая аномальный спад тока на  $I - \varphi$ -кривых восстановления анионов электростатическим отталкиванием отрицательно заряженной частицы от отрицательно заряженной поверхности электрода. П. Кивало и Х. Лайтинен считают, что восстановление  $PtCl_4^{''}$  на ртутном капельном электроде не является электрохимическим процессом, а чисто химическим: в первой стадии восстановления  $PtCl_4^{''}$  реагирует со ртутью с образованием  $Hg_2^{++}$ , затем  $Hg_2^{++}$  окисляется  $PtCl_4^{''}$  в  $Hg^{++}$ , которая вновь образует  $Hg_2^{++}$  по реакции  $Hg^{++} + Hg \rightarrow Hg_2^{++}$ . Этот каталитический цикл нарушается при более отрицательных потенциалах вследствие быстрого электровосстановления  $Hg_2^{++}$ , образующегося в первой стадии на поверхности электрода. На неправильность предположения о чисто химическом восстановлении  $PtCl_6^{''}$  ртутью уже были указания в литературе (6). Мы хотим заметить, что полученные нами зависимости скорости восстановления  $PtCl_6^{''}$  от радиуса катиона фона, а также влияние органических катионов на эту реакцию нельзя объяснить, принимая схему П. Кивало и Х. Лайтинена. Прямым доказательством правильности электрохимического процесса восстановления  $PtCl_4^{''}$  является тот факт, что действие катионов на реакцию восстановления  $PtCl_4^{''}$  наблюдается только в области потенциалов адсорбции органического катиона (рис. 3 и 4). Эти данные указывают, что восстановление  $PtCl_4^{''}$  является поверхностным процессом, а не происходит в объеме раствора.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянную консультацию и внимание к работе.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
7 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. А. Крюкова, ДАН, **65**, 517 (1949); Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **29**, 1827 (1955); Т. В. Калиш, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **28**, 473 (1954); А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович, Вестн. МГУ, сер. мат., физ., хим., № 2, 169 (1957); S. Siekierski, Roczn. Chem., **30**, 1083 (1956). <sup>2</sup> Н. В. Николаева, Б. Б. Дамаскин, Тр. совещ. по вопросам влияния поверхн.-активн. веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр. 33; Н. В. Николаева-Федорович, Л. А. Фокина, ДАН, **118**, № 5 (1957). <sup>3</sup> А. Н. Фрумкин, Усп. хим., **24**, 933 (1955). <sup>4</sup> D. Grahame, J. Electrochem. Soc., **98**, 343 (1951); А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, **115**, 751 (1957). <sup>5</sup> P. Kivalo, H. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5205 (1955). <sup>6</sup> А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева, J. Chem. Phys., **26**, 1552 (1957)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. ОСТРОВСКИЙ, Т. А. АМФИТЕАТРОВА и Б. Я. ЯМПОЛЬСКИЙ

**О ВЛИЯНИИ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК И АДсорбЦИОННО-АКТИВНОЙ  
СРЕДЫ НА ПОЛЗУЧЕСТЬ МЕДНОЙ ПРОВОЛОКИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 V 1958)

Адсорбционное влияние внешней среды на механические свойства деформируемых твердых тел установлено в работах школы П. А. Ребиндера<sup>(1)</sup>.

Действие поверхностно-активных веществ при деформации металлов изучалось в неполярных углеводородных жидкостях, которые сами, как это было показано<sup>(2)</sup>, не оказывают влияния на механические свойства металла в процессе ползучести. Полярные среды, в частности вода, поверхностно-активны на некоторых металлах, и при оценке эффекта влияния растворенных в них веществ следует учитывать действие растворителя. Кроме того, если среда химически взаимодействует с металлом, образуя, например, окисную пленку на его поверхности, то эти новообразования могут оказывать заметное влияние на механические свойства металла.

В работах Роско и Андраде<sup>(3)</sup> отмечалось, что окисные пленки на монокристаллах могут существенно упрочнять последние, повышая предел текучести и затрудняя дальнейшую деформацию в главной пластической области при растяжении с постоянной скоростью или снижать скорость пластического течения при растяжении под постоянной нагрузкой.

Рожанским и Ребиндером<sup>(4)</sup> была изучена роль окисных пленок в адсорбционном эффекте облегчения деформации металлов. Лихтман и Островский<sup>(5)</sup> при исследовании этого явления на монокристаллах кадмия установили, что влияние окисной пленки возрастает с уменьшением диаметра образца и ростом толщины окисной пленки и зависит от ориентации монокристалла, причем максимум эффекта лежит в области углов начальной ориентации  $\chi_0$ , близких к  $45^\circ$ . Ими было предложено объяснение этого эффекта, основанное на так называемом масштабном факторе. По-видимому, не исключена возможность, подтверждаемая некоторыми работами<sup>(6)</sup>, что окисные пленки при толщинах порядка тысяч ангстрем обладают повышенной прочностью на разрыв, близкой к теоретической. Наличие такой пленки задерживает пластическую деформацию монокристалла до тех пор, пока нагрузка на образец не достигнет величины, достаточной для разрыва хрупкой пленки окиси, после чего только возможен сдвиг по плоскостям скольжения монокристалла. Расчет напряжения в окисной пленке, при котором происходит ее разрыв, дает значения, согласующиеся по порядку величины с теоретическими значениями прочности ионных кристаллов.

Исследование влияния окисных пленок на поликристаллические металлы проводилось только для пленок толщиной от нескольких микрон до десятков микрон<sup>(7)</sup>. Особый интерес представляет выяснение действия тонких окисных пленок на механические свойства поликристаллов. Нами было обнаружено, что деформация поликристаллической медной проволоки затрудняется, если она проводится в воде. Образцы в виде проволоки из электролитической меди, диаметром 0,5 мм, отжигались для получения необходимой для оптимального проявления адсорбционного эффекта величины зерна (порядка 0,1 мм) и протравливались в персульфате аммония.



Растяжение производилось постоянной нагрузкой ниже предела текучести на специальном приборе. Более подробно методика описана в работе (8).

Установлено, что при деформации в дистиллированной воде начальная скорость течения, а также деформация, натекающая к данному времени, резко снижается по сравнению с изменениями этих величин при испытаниях на воздухе. На рис. 1 приведены кривые ползучести меди на воздухе (1) и в воде (2). Как видно из рисунка, кривая 2 идет значительно ниже кривой 1.

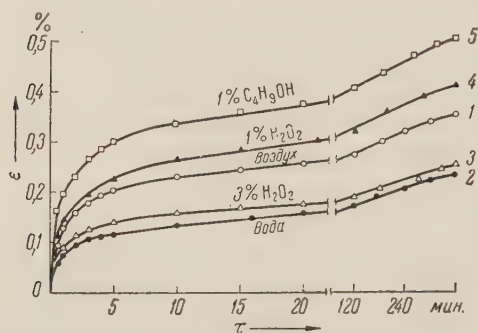


Рис. 1

При погружении образцов в воду они покрываются окисной пленкой красноватого цвета, толщина которой составляет сотни ангстрем (9). Образование окисной пленки на поверхности меди вызвано, по-видимому, растворенным в воде кислородом воздуха. Действительно, продувка кюветы с водой водородом снимает эффект упрочнения — кривые на воздухе и в обработанной таким образом воде совпадают; наоборот, продувка воздухом повышает эффект, причем упрочнение

растет с увеличением времени продувки и достигает предельного значения при продувке в течение примерно 60 мин.

Ребиндером и Венстром установлено явление электрокапиллярного понижения прочности твердых металлов, аналогичное электрокапиллярному понижению поверхностного натяжения на границе металл—электролит (11).

В нашей лаборатории В. А. Кронгаузом было показано, что наложение катодной поляризации в процессе деформации меди, удаляя окисную пленку и препятствуя ее образованию, устраняет эффект упрочнения. Таким образом эффект упрочнения возникает только в присутствии окисных пленок, а создание условий, при которых они не возникают или удаляются, приводит к исчезновению эффекта. Перекись водорода, как более активный агент, должна была бы действовать более сильно, так как на меди происходит каталитическое разложение  $H_2O_2$  с выделением активного атомарного кислорода. Однако именно благодаря активному воздействию  $H_2O_2$  на металл не образуется сплошной окисной пленки, а происходит коррозионное разрушение, в результате которого наблюдается некоторое облегчение течения металла уже в 3% растворе  $H_2O_2$  по сравнению с течением в воде (рис. 1, 3). При концентрации же 10%  $H_2O_2$  кривая лежит даже выше, чем при испытаниях на воздухе (рис. 1, 4).

Поверхностно-активные вещества (например, бутиловый спирт), адсорбирующиеся на металле из водной среды, также повышают скорость течения медных образцов по сравнению с течением не только в воде, но и на воздухе

Таблица 1

Среда	$v_0$	$\epsilon_{10}, \%$	$\frac{v_a - v_{H_2O}}{v_{H_2O}}, \%$	$\frac{\epsilon_a - \epsilon_{H_2O}}{\epsilon_{H_2O}}, \%$	$\frac{v_a - v_{возд}}{v_{возд}}, \%$	$\frac{\epsilon_a - \epsilon_{возд}}{\epsilon_{возд}}, \%$
Воздух	3,1	0,240				
Вода	2,0	0,145			-39,5	-35,5
3% раствор $H_2O_2$	2,3	0,167	15	15	-30,4	-25,8
10% раствор $H_2O_2$	3,6	0,287	80	98	+19,5	+16,1
1% раствор $C_4H_9OH$	5,5	0,360	175	148	+50,0	+77,4

(рис. 1, 5). В табл. 1 приведены: начальные скорости течения  $v_0$ , значения деформации (в процентах) натекшей за 15 минут  $\varepsilon_{15}$ , величина относительного повышения (снижения) начальной скорости течения и относительного увеличения (уменьшения) деформации при растяжении в активной и инактивной средах как по отношению к воде, так и к воздуху.

Из приведенных данных следует, что тонкие окисные пленки могут оказывать существенное влияние на механические свойства не только монокристаллов, но и поликристаллических образцов. Однако в данном случае невозможно объяснить это явление повышенной прочностью окисной пленки малой толщины, так как в этом случае пришлось бы предположить, что на окисную пленку действуют необходимые для ее разрыва нагрузки, значительно превышающие теоретическую прочность.

Снижение скорости ползучести под влиянием тонких окисных пленок на поверхности металла можно объяснить на основе дислокационных представлений. При деформировании образца образующиеся дислокации стремятся выйти на поверхность. Окисная пленка на поверхности металла препятствует этому вследствие повышения потенциального барьера близкодействующих сил, отталкивающих дислокации от поверхности и препятствующих их выходу под действием приложенных скалывающих напряжений и сил зеркального отображения. Поэтому выход дислокаций может осуществиться только при напряжениях, больших, чем это необходимо для металла с поверхностью, свободной от окисных пленок (<sup>10</sup>). Подобным барьером может служить не только окисная пленка, но и вообще поверхность с измененными свойствами, например, подвергнутая наклепу. По-видимому, окисная пленка в первую очередь оказывает влияние на дислокации, порождаемые источником с одним закрепленным концом; такие источники располагаются вблизи поверхности и обладают более низким «напряжением старта» по сравнению с источником с двумя закрепленными концами. Блокировка источников с одним закрепленным концом приводит к тому, что деформация начинается при значительно больших напряжениях старта источников. В условиях ползучести задержка выхода части дислокаций в единицу времени означает снижение скорости течения и уменьшение деформации за данное время.

Авторы приносят благодарность Е. Д. Щукину за ценные советы при обсуждении результатов работы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
9 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд. АН СССР, 1954. <sup>2</sup> А. Б. Таубман, Е. К. Венстрем, Тр. 3 Всесоюз. конф. по коллоидной химии, 1956, стр. 52. <sup>3</sup> R. Roscol, Phil. Mag., **21**, 399 (1936); E. N. da C. Andrade, C. Henderson, Phil. Trans. Roy. Soc., A, **244**, 177 (1951). <sup>4</sup> В. Н. Рожанский, П. А. Ребиндер, ДАН, **91**, 129 (1953). <sup>5</sup> В. И. Лихтман, В. С. Островский, ДАН, **93**, 105 (1953). <sup>6</sup> J. Beams, J. Greazeale, W. Bart, Phys. Rev., **100**, № 6, 1657 (1955). <sup>7</sup> Л. А. Кочанова, Б. Я. Ямпольский, ДАН, **92**, 119 (1953). <sup>8</sup> Б. Я. Ямпольский, Т. А. Амфитеатрова, Физ. мет. и металловед., **4**, в. 1, 131 (1957). <sup>9</sup> G. Beilby, Proc. Roy. Soc., A, **89**, 593 (1914). <sup>10</sup> А. Н. Cottrell, Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Oxford, 1953. <sup>11</sup> П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, ЖФХ, **19**, 1 (1945); Acta Physicochim. URSS, **11**, 417 (1944); ДАН, **68**, № 2 (1949).

В. П. ПАВЛОВ и Г. В. ВИНОГРАДОВ

# УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В СВЯЗИ С ЯВЛЕНИЕМ ТИКСОТРОПИИ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 17 V 1957)

Модули сдвига ( $g$ ) и пределы прочности ( $\tau_{\text{пл}}$ ) являются важнейшими параметрами, характеризующими механические свойства пластичных дисперсных систем. Особая важность измерений величины  $g$  состоит в том, что небольшие относительные упругие деформации ( $\gamma$ ), при которых проводятся их определения, как правило, не вызывают заметного разрушения структуры исследуемых систем.

Работа выполнялась на эластовискозиметре с концентрическими цилиндрами (<sup>1</sup>). Поверхности, образующие концентрический зазор, были макро-

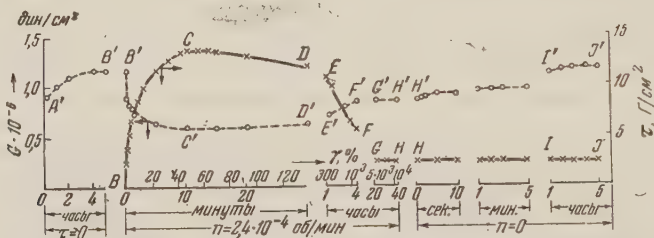


Рис. 1. Кривые зависимости напряжений сдвига и модулей сдвига от деформаций и времени для жирового солидола

шероховатыми. Однородность поля напряжений сдвига ( $\tau$ ) составляла 94%. Деформирование образцов осуществлялось вращением с постоянной скоростью ( $n$ ) цилиндрического сердечника (жесткий динамометр — жд) или закручиванием упругой нити, связанной с сердечником (мягкий динамометр — мд). Модули использованных динамометров были соответственно равны  $4,9 \cdot 10^5$  и  $29 \text{ г} \cdot \text{см}/\text{радиан}$ . Деформации  $\gamma$  легко определяются как отношения линейного смещения слоя деформируемого материала, увлекаемого сердечником, к ширине концентрического зазора. Регистрируя деформации динамометров, определяют напряжения сдвига, действующие в зазоре. В описываемых ниже опытах определялась зависимость  $\tau(\gamma)$  и находилось  $g$  как в статике, так при установившихся и не установившихся режимах вращения сердечника (в условиях невысоких скоростей). Испытания проводились на различных пластичных смазках при  $20^\circ$ .

На рис. 1 кривая  $BC \dots H$  показывает зависимость  $\tau(\gamma)$ , полученную на жд при  $n = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ об/мин}$  для жирового солидола. Так как различные изучавшиеся процессы протекают с разной скоростью, то для их описания удобно использовать различные масштабы времени. Учитывая это, а также то, что некоторые процессы протекают длительно, график, представленный на рис. 1, построен с разрывами, которые соответствуют переходу от одного масштаба времени к другому или пропуску известного интервала времени, в течение которого происходил опыт, но который не отражен на графике. Участок  $GH$  на кривой  $\tau(\gamma)$  соответствует достижению стационарного режима течения испытуемой системы и равновесного напряжения сдвига ( $\tau_p$ ) при вышеуказанной скорости вращения сердечника. Через 40 час. (точка



$H$  на кривой  $BC...I$ ) сердечник был остановлен и система оставлена под напряжением. Ввиду слабой способности псевдогелей к релаксации и быстрого тиксотропного восстановления жирового солидола на участке  $HI$  кривой  $BC...I$  наблюдается лишь незначительное снижение напряжений.

Результаты измерений модулей сдвига жирового солидола после заполнения им прибора, в процессе его отдыха в приборе и во время испытаний представлены на рис. 1 кривой  $A'B'...I'$ . В этих опытах за начало отсчета времени принят момент заполнения солидолом эластовискозиметра.

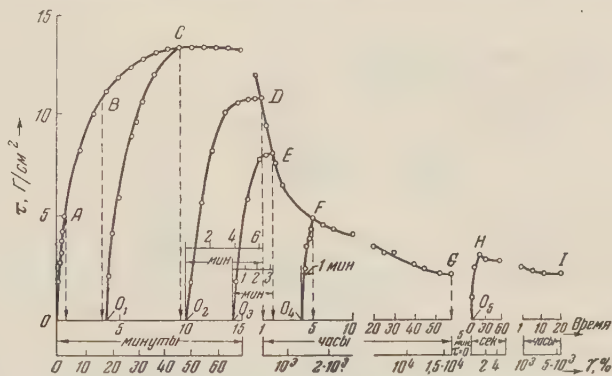


Рис. 2. Кривые зависимости напряжений сдвига от деформаций для жирового солидола при различной последовательности его испытаний

Участку  $A'B'$  кривой  $A'B'...I$  отвечает его отдых, в течение которого происходит тиксотропное восстановление смазки и рост  $g$ . В процессе непрерывного деформирования системы (чему соответствует получение кривой  $\tau(\gamma)$ ) без остановки этого процесса производилось определение  $g$ , в результате чего была построена кривая  $B'C'...H'$ . Приложение напряжения вызывает снижение модулей сдвига, которые достигают наименьших значений при  $\tau = \tau_{пч}$  (точка  $C'$  на кривой  $B'C'...H'$ ). Затем  $g$  медленно повышается, пока не оказывается достигнуто значение  $\tau = \tau_p$ . С момента прекращения вращения сердечника (точка  $H'$  на кривой  $B'C'...I'$ ) в результате тиксотропного восстановления структуры смазки наблюдается рост  $g$ , причем уже через 5 час. после остановки сердечника величина  $g$  достигает тех значений, которые были зафиксированы к началу опыта (точка  $B'$  на кривой  $A'B'...I'$ ).

Наряду с замером модулей при непрерывном медленном вращении сердечника производились их замеры спустя 0,5—1 сек. после остановки сердечника (более высокие скорости). Было найдено, что по сравнению со статикой снижение  $g$  на 10% обнаруживается уже при  $n$  порядка  $10^{-5}$  об/мин. Изменение  $n$  на 7 порядков вызывает в указанных выше условиях опытов уменьшение  $g$  примерно в 10 раз, тогда как  $\tau_{пч}$  при этом изменяется всего в 2 раза.

При рассмотрении кривых  $\tau(\gamma)$ , по которым находят  $\tau_{пч}$ , основное значение имеет определение того, на какой стадии процесса деформирования систем происходит их разрушение и они претерпевают необратимые изменения в отношении сдвиговой прочности. Решение этого вопроса поясняется данными рис. 2, который относится к тем же условиям испытаний, что и рис. 1. Сначала получают кривую  $OA...G$  для зависимости  $\tau(\gamma)$ . Затем на новой порции образца доходят до некоторого значения  $\tau_A$  (точка  $A$  на кривой  $OA...G$ ), после чего разгружают образец (показано пунктирной стрелкой, идущей вниз от точки  $A$ ) и снова начинают опыт. В этом и других подобных испытаниях интервал времени, соответствующий переходу к новому нагружению, составляет около 5 мин. В указанном повторном

опыте за начало отсчета величин  $\tau$  и  $\gamma$  снова принята точка  $O$ , причем зависимость  $\tau(\gamma)$  совпала с кривой  $OA \dots G$ . Новая (третья) порция солидола испытывается до  $\tau = \tau_B$ , затем нагрузка снимается и начинается повторное испытание образца. Функция  $\tau(\gamma)$  для этого испытания также представлена кривой  $OA \dots G$ . Так было показано, что испытание пластичных тел в условиях непрерывно возрастающих напряжений при  $\tau < \tau_{пч}$  может не вызывать снижения их сдвиговой прочности. Изменение структуры мягких пластичных тел, приводящее к снижению их сдвиговой прочности начинается после достижения  $\tau_{пч}$  или  $\gamma_{пч}$ , соответствующей  $\tau_{пч}$ . Действи-

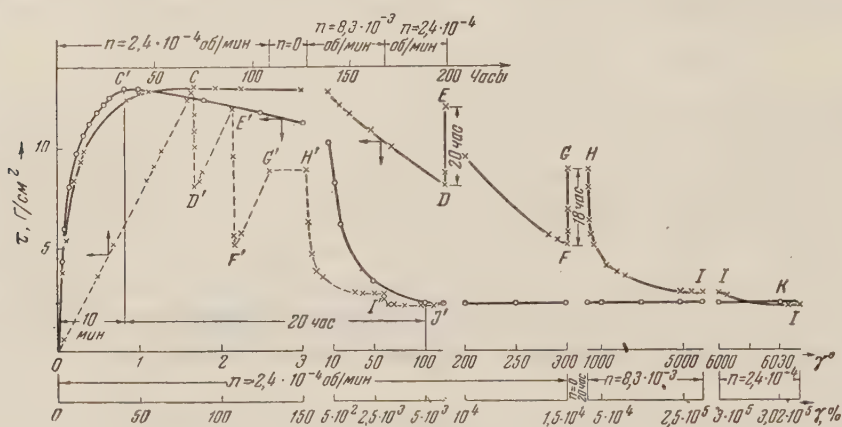


Рис. 3. Кривые зависимости напряжений сдвига от деформаций и времени для жирового солидола при его испытаниях на эластовискозиметрах с жестким и мягким динамометрами.  $OC \dots I$  — зависимость напряжений сдвига от деформаций для мягкого динамометра;  $OC'K$  — то же для жесткого динамометра;  $OCD' \dots I'$  — зависимость напряжений сдвига от времени для мягкого динамометра

тельно, деформирование новой порции солидола до  $\gamma = \gamma_C$ , его разгрузка и новое нагружение дало кривую  $O_1C \dots G$ . Аналогично были проведены опыты деформирования образцов, не подвергавшихся испытаниям, до деформаций равных  $\gamma_D$ ,  $\gamma_E$ ,  $\gamma_F$ . После этого были получены кривые  $O_2D$ ,  $O_3E$ ,  $O_4F$ . Для этих трех опытов на отдельно вынесенных шкалах времени показано, за какие отрезки времени при  $n = \text{const}$  достигаются максимальные значения  $\tau$ . Из рассматриваемых опытов следует, что предварительное деформирование образцов до  $\gamma \geq \gamma_{пч}$  вызывает более быстрое достижение  $\tau_{пч}$  при повторных испытаниях; снижение предела прочности в результате деформирования при  $\gamma > \gamma_{пч}$  происходит до тех значений  $\tau$ , которые были достигнуты в процессе предыдущего испытания. В условиях описанных опытов отсутствует тиксотропное восстановление образцов, поскольку в каждом повторном опыте достигается то (максимальное) значение  $\tau$ , которому соответствовало завершение предварительного испытания. При высоких степенях деформирования (участок  $FG$  на кривой  $OA \dots G$ ) после разгрузки и отдыха пластичных тел наступает их тиксотропное восстановление. Так, после достижения  $\tau_p$  была снята нагрузка (точка  $G$  на кривой  $OA \dots G$ ) и образцу дан отдых 5 мин., затем получена кривая  $O_5HI$  с четким максимумом.

В процессе деформирования пластичных тел  $g'$  и  $\tau_{пч}$  изменяются различно. Упругость и сдвиговая прочность обусловлены различного рода связями между частицами дисперсной фазы, разрываемыми и восстанавливаемыми с различной легкостью.

Сопоставление опытов на жд и мд представляло большой интерес в связи с дискуссией, имевшей место между Н. В. Михайловым<sup>(2)</sup> и А. А. Трапезниксовым<sup>(3)</sup>. Это сопоставление показано на рис. 3. Условия опытов на жд

были те же, что и в случае рис. 1. Результаты испытаний на мд представлены в виде зависимостей  $\tau(\gamma)$  и  $\tau(\text{время})$ . Для испытаний на жд указано время достижения  $\tau_{пч}$  и  $\tau_p$ .

Из рис. 1—3 видно, что  $\tau_{пч}$  соответствует высоким значениям  $\gamma$ . В опытах на жд быстро (даже при очень низких  $n$ ) достигается  $\tau_{пч}$ , тогда как  $\tau_p$  достигается медленно. В опытах на мд при достаточно низких скоростях нагружения имеется прямая пропорциональность  $\tau$  и времени, наблюдаются самопроизвольно чередующиеся снижения и повышения  $\tau$  после перехода через предел прочности (ломанные линии  $CDEFG$  и  $C'D'E'F'G'$ ), причем после

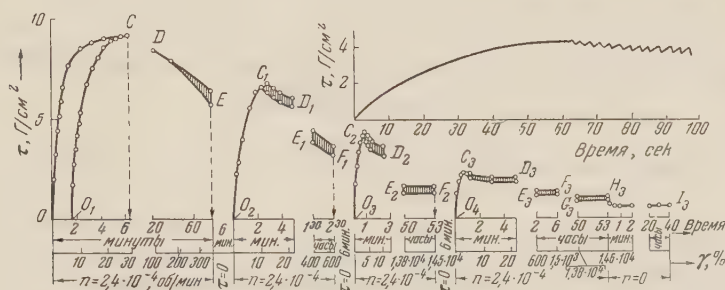


Рис. 4. Кривые зависимости напряжений сдвига от деформаций для пластичной углеводородной смазки ГОИ-54

очень медленного достижения  $\tau_{пч}$  за малое время (отрезок  $CD'$  ломаной линии  $OCD'$ ) нарастает большая деформация (отрезок  $CD$  кривой  $OCD$ ) — происходит быстрое разрушение структуры, сопровождающееся падением  $\tau$ . Отрезкам  $GH$  и  $G'H'$  отвечает пребывание системы под постоянной нагрузкой, что не сопровождается, однако, релаксацией в ней напряжения.

Настоящая работа показывает действительные различия деформационных характеристик мягких пластичных тел при их испытаниях на жд и мд и устанавливает, что впервые описанные в работе (4) для водных паст бентонитов самопроизвольные чередования процессов разрушения и восстановления структуры при низких скоростях их деформирования и сопутствующие этому скачки  $\tau$  имеют общее значение для высокоструктурированных дисперсных систем.

В зависимости от хрупкости систем скачкообразное изменение  $\tau$  в процессе их деформирования проявляется с различной резкостью при разных скоростях деформаций. На рис. 4 показаны результаты испытаний углеводородной пластичной смазки ГОИ-54 — системы более хрупкой, чем солидол. Опыты проводились на жд. В первом цикле испытаний были получены кривые  $O_1C_1D_1E_1F_1$ ,  $O_2C_2D_2E_2F_2$ ,  $O_3C_3...I_3$ . После достижения точек  $E$ ,  $F_1$ ,  $F_2$  нагрузка с образца снималась, и он снова подвергался действию возрастающих напряжений сдвига. В точке  $H_3$  закручивание сердечника было прекращено и образец оставался под нагрузкой, чему соответствует небольшая релаксация напряжений. Кривая  $O_1C$  была получена после достижения  $\tau_{пч}$  (точка  $C$ ). Из рис. 4 видно, что на ниспадающих ветвях кривых  $\tau(\gamma)$  имеют место колебания  $\tau$ , амплитуда которых соответствует высоте заштрихованных полос. Характер колебаний  $\tau$  наглядно показан в верхней части рисунка, где в большом масштабе дана кривая  $O_3C_3D_3$ . Амплитуда колебаний  $\tau$  определяется (4) конкурирующими процессами разрушения и восстановления структуры пластичных тел.

Поступило  
17 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Павлов, Аннотация работ по химии и технологии нефти и газа за 1956 год, М., Инст. нефти АН СССР, 1957, стр. 69; В. П. Павлов, Г. В. Виноградов, ДАН, 114, 997 (1957). <sup>2</sup> Н. В. Михайлов, Колл. журн., 17, 68 (1955). <sup>3</sup> А. А. Трапезников, Колл. журн., 18, 496 (1956). <sup>4</sup> Н. Н. Серб-Сербина, П. А. Ресбиндер, Колл. журн., 19, 381 (1957).



Г. А. ДЕБОРИН, Г. Ф. ИВАЩЕНКО и М. И. БЫСТРОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЯИЧНОГО АЛЬБУМИНА С КАРОТИНОМ

(Представлено академиком А. И. Опариным 23 IV 1958)

В настоящее время установлено, что в составе липопротеидов сыворотки крови, помимо стеролов, обнаруживаются также заметные количества каротиноидов <sup>(1)</sup>. Вопреки первоначальным предположениям, что каротин находится в крови в виде водно-коллоидного раствора, впоследствии было показано, что он тесно связан с белками крови <sup>(2)</sup>. Троицкий <sup>(3)</sup> опытами по электрофорезу каротина с глобулинами сыворотки крови показал, что каротин имеет специфическое сродство к глобулину сыворотки. Липопротеиды, содержащие каротин, образуют пигменты, широко распространенные в организмах и имеющие в ряде случаев большое физиологическое значение.

Имеется ряд наблюдений о том, что в соединении с белком каротин более устойчив к окислению, а после денатурации белка он легко окисляется <sup>(4)</sup>. Мартинсон и Фетисенко показали <sup>(5)</sup>, что в присутствии каротина угнетается протеолитическая активность катепсина и пепсина. Балаховский <sup>(6)</sup> установил, что каротиноиды способны активировать окисление молекулярным и перекисным кислородом, причем этот процесс, по-видимому, регулируется их взаимоотношениями с белками.

В связи с указанными фактами нам представлялось интересным исследовать процессы взаимодействия каротина с яичным альбумином в условиях описанных нами ранее опытов со стеролами <sup>(7)</sup>.

Комплекс яичного альбумина с кристаллическим каротином (коммерческий препарат) получался нами описанным ранее способом в термостате при 40°.

Помимо кристаллического каротина, для приготовления его комплексов с белком применялся водно-коллоидный каротин, полученный по методу Балаховского и Рачевского <sup>(8)</sup>.

Белок с исходной концентрацией 1,65—3,28% разбавлялся вдвое дистиллированной водой. 1 мл разбавленного белкового раствора смешивали с 0,5 мл водно-коллоидного каротина с концентрацией 21 мг-% и 0,5 мл воды или соответствующего буферного раствора. Такая смесь выдерживалась в термостате при 40° или при комнатной температуре в течение 15—20 мин., затем из нее отбиралась проба, которая, так же как и при работе с кристаллическим каротином, разбавлялась в 20 раз и спектрофотометрировалась. Конечная концентрация белка составляла 0,08—0,04%. В качестве контроля служил таким же образом полученный и разбавленный раствор, не содержащий белка.

Измерение ультрафиолетовых спектров поглощения проводилось на спектрофотометре СФ-4 в интервале длин волн 240—300 мμ.

Для выяснения вопроса о том, не происходит ли изменение интенсивности поглощения в ультрафиолетовом свете вследствие денатурации белка при его перемешивании с каротином, был поставлен контрольный опыт, в кото-

ром белок в тех же условиях перемешивался с сильно размельченными волокнами стеклянной ваты, но без каротина. Оказалось, что при перемешивании белка с каротином интенсивность поглощения в ультрафиолете такого раствора значительно выше, чем при перемешивании белка со стеклянной ватой. Это дало нам основание полагать, что изменение интенсивности поглощения в наших опытах связано с комплексобразованием, а не с явлениями денатурации.

На рис. 1 приведены типичные кривые поглощения яичного альбумина (кривая 1) и комплекса яичного альбумина с каротином (кривая 2) в ультрафиолетовой области спектра (на оси ординат — экстинкция, на оси абсцисс — длины волн). Из кривых следует, что при образовании белково-каротинового комплекса максимум поглощения белка при 280 мμ не сдвигается, но происходит заметное изменение интенсивности поглощения.

Пасынский и Павловская<sup>(9)</sup> ранее показали, что изменение в спектрах поглощения белков под влиянием различных факторов определяется изменением состояния

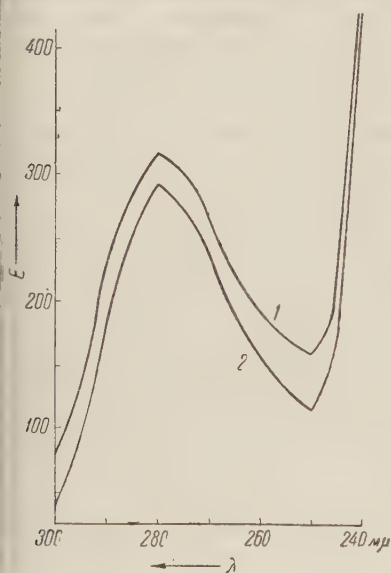


Рис. 1

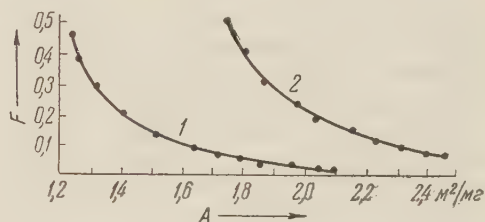


Рис. 2

белковой молекулы. В частности, ими было установлено, что изменение интенсивности поглощения белковых растворов в ультрафиолетовой области спектра без смещения максимума или появления новых полос поглощения вызывается изменениями агрегационного состояния белковых молекул, остающихся неизменными в химическом отношении: это означает, что при таком процессе не затрагиваются хромофорные группы белка. Как было показано этими авторами, повышение поглощения белковых растворов при облучении определяется не истинным увеличением поглощения белковых молекул, а кажущимся эффектом, обусловленным усилением релеевского рассеяния ультрафиолетовых лучей на агрегированных частицах белков.

Очевидно, что снижение максимума поглощения растворами белка при образовании комплексов с каротином, возникающее в результате совокупности агрегационных и денатурационных явлений, не может служить количественной мерой оценки комплексобразования. Тем не менее, этот метод в сочетании с методом монослоев оказался вполне пригодным для качественной идентификации образующегося белково-каротинового комплекса. Спектральные определения проводились нами параллельно исследованиям в монослоях и выводы делались нами во всех случаях на основании результатов измерений, проведенных независимо обоими методами.

Недавно Вестфалем<sup>(10)</sup> спектрофотометрически исследовалось взаимодействие ряда белков со стеролами; автор показал, что это взаимодействие приводит к депрессии молекулярной экстинкции стеролов, причем с возрастанием «полярности» стерола этот эффект убывает.

На рис. 2 приведены изотермы сжимаемости монослоя яичного альбумина (кривая 1) и комплекса яичного альбумина с каротином (кривая 2) на 5% сернокислом аммонии (на оси ординат — поверхностное давление, на оси

абсцисс — площадь монослоя). Расчет молекулярного веса белка в монослое, проведенный обычным способом (<sup>7</sup>), показал, что при комнатной температуре взаимодействия белка с каротином не происходит, а при 40° образуется комплекс яичного альбумина с каротином, обладающий в монослое молекулярным весом, равным 80000.

Спектрофотометрическим методом и методом монослоев были исследованы некоторые условия образования и стабильности комплексов яичного альбумина с каротином. Исследовалось, в частности, влияние pH и ионной силы раствора на комплексобразование. Установлено, что комплекс образуется в широком интервале pH (3—9), причем в наибольшей степени образованию комплекса благоприятствуют буферные растворы с низкими значениями ионной силы.

Представлялось также важным выяснить, не распадается ли комплекс в результате окисления при хранении на воздухе в течение различных периодов времени. Результаты соответствующих опытов даны

Таблица 1

Продолжительность существования комплекса яичного альбумина с каротином при хранении на воздухе при 5°

№ опыта	Время хранения, час	Мол. вес белка в монослое, на 5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\Delta E_{280}$
1	6	80000	—82
2	48	80000	—99
3	72	80000	—70
4	144	80000	—88

в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что при стоянии на воздухе в течение 6 суток комплекс яичного альбумина с каротином не распадается, как это имеет место при комплексовании эргостерина с яичным альбумином (<sup>1</sup>). Специальными опытами было также показано, что распад комплекса катализируется ионами меди (CuCl<sub>2</sub>, Cu-аланинат). По-видимому, соединение с белком защищает каротин от окисления. Вместе с тем оказалось, что окисленный каротин не способен к образованию комплекса с яичным альбумином.

На основании приведенных экспериментальных данных может быть сделан вывод о том, что яичный альбумин при 40° образует комплекс с каротином, стабильный в широком интервале pH. В этом комплексе каротин защищен белком от окисления кислородом воздуха.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
22 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Oncley, F. Gurd, M. Melin, J. Am. Chem. Soc., 72, 458 (1950).
- <sup>2</sup> M. Dziadosz, E. Mystkowski, E. Stewart, Biochem. J., 1, 63 (1945).
- <sup>3</sup> Г. Троицкий, Биохимия, 15, № 5 (1950); 20, № 1 (1955).
- <sup>4</sup> Ф. Гауровитц, Химия и биология белков, ИЛ, 1953, стр. 231.
- <sup>5</sup> Э. Мартинсон, И. Фетисенко, Биохимия, 2, № 6, 808 (1937).
- <sup>6</sup> Н. Дроздова, С. Балаховский, Биохимия, 20, № 3, 381 (1955).
- <sup>7</sup> Г. А. Деборин, Л. Б. Горбачева, Биохимия, 18, № 618 (1953).
- <sup>8</sup> С. Д. Балаховский, Ф. А. Рачевский, Бюлл. эксп. биол. мед., 5, 517 (1938).
- <sup>9</sup> А. Пасынский, Т. Павловская, Колл. журн., 17, № 306 (1955).
- <sup>10</sup> U. Westphal, Arch. Biochim. et Biophys., 66, 71 (1957).
- <sup>11</sup> Г. А. Деборин, ДАН, 108, № 4, 680 (1956).



Н. Г. ДОМАН и С. Г. ВАКЛИНОВА

# ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ ФОРМ АЗОТА НА СОСТАВ МЕЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ ФОТОСИНТЕЗА У КУКУРУЗЫ И ФАСОЛИ

(Представлено академиком А. И. Опариным 23 VII 1958)

Рядом авторов с помощью изотопного метода и хроматографии установлено, что распределение углерода, ассимилированного в процессе фотосинтеза, зависит не только от типа растений (<sup>1-4</sup>), но и от многих внешних факторов. Так, например, Н. П. Воскресенская (<sup>5,6</sup>) показала, что качество вета быстро и существенно изменяет характер использования CO<sub>2</sub>, усвоенного при фотосинтезе. Влияние минерального питания на состав ранних продуктов фотосинтеза исследовала Л. А. Незговорова (<sup>7</sup>), которая установила, что улучшение азотного питания усиливает поступление углерода в протеидный комплекс аминокислоты.

Ранее Б. А. Рубиным и С. Г. Ваклиновой (<sup>8</sup>) было обнаружено, что нитратный азот, а при определенных условиях и аммиачный азот способствуют накоплению хлорофилла в листьях кукурузы и тем самым влияют на формирование фотосинтетического аппарата. Исходя из этого, мы предположили, что питание растений нитратной (окисленной) или аммиачной (восстановленной) формой азота может оказывать существенное влияние на образование и других продуктов фотосинтеза, в том числе промежуточных.

Для выяснения этого мы брали листья 10—15-дневных растений кукурузы и фасоли, выращенных на нитратном, аммиачном азоте и без азота (<sup>8</sup>), и экспонировали их в атмосфере, содержащей C<sup>14</sup>O<sub>2</sub>, по методу, описанному в работе Н. Г. Домана (<sup>9</sup>). Чтобы проследить образование продуктов на разных стадиях фотосинтеза в динамике, были избраны три экспозиции: 1, 5 и 10 мин. После экспозиции листья фиксировались кипящим 80% спиртом, слабо подкисленным HCl, и растворимые вещества полностью экстрагировались. Нерастворимый материал и экстракт высушивались в вакууме при комнатной температуре, и в них определялась радиоактивность. Экстракт после его растворения в воде разделялся на фракции следующим образом.

Органические кислоты отделялись от остальных веществ хроматографически на бумаге с применением растворителя серный эфир : муравьиная кислота : вода в соотношении 14 : 0,2 : 1,8 (<sup>10</sup>). Радиоактивность фракции органических кислот после их элюирования с бумаги подсчитывалась сцинтилляционным счетчиком на латунных дисках.

Таблица 1

Соотношение растворимых и нерастворимых в подкисленном спирте продуктов фотосинтеза в листьях кукурузы и фасоли (в процентах)

Экспозиция, мин.	Спирторастворимая фракция			Нерастворимая в спирте фракция		
	контр.	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	контр.	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Кукуруза						
1	98,4	98,05	99,0	1,6	2,0	1,0
5	97,0	97,9	98,8	3,0	2,1	1,2
10	94,8	97,2	98,1	5,2	2,8	1,9
Фасоль						
1	98,3	95,0	93,0	1,4	5,0	7,0
5	79,0	82,0	83,0	21,0	18,0	17,0
16	76,0	80,0	80,0	24,0	20,0	20,0

Аминокислоты и сахара, оставшиеся в первоначальном пятне хроматограммы и вблизи него, были элюированы и разделялись с помощью катионита КУ-1, который полностью адсорбировал основные, нейтральные и кислые аминокислоты.

Радиоактивность так называемой аминокислотной фракции определялась по разности счета раствора до и после обработки его катионитом.

Таблица 2

Распределение радиоактивности по фракциям в листьях кукурузы и фасоли, выращенных на различных фонах азота (в процентах)

Экспозиция, мин	Сахара			Аминокислоты			Органические кислоты		
	контр.	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	контр.	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	контр.	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$

#### Кукуруза

1	33,0	56,5	33,0	59,0	37,5	38,5	8,0	6,0	8,5
5	56,0	38,0	23,0	39,0	56,0	70,0	5,0	6,0	7,0
10	43,0	29,0	20,0	54,0	66,0	74,0	3,0	4,5	6,0

#### Фасоль

1	48,0	79,0	73,5	48,0	19,0	23,0	4,0	2,1	3,5
5	76,0	62,0	67,0	23,0	35,5	30,0	1,0	2,5	3,0
10	66,0	60,5	54,0	33,0	37,5	44,0	1,0	2,0	2,0

растворимая в спирте часть меченого материала составляет всего лишь 1—5% причем с увеличением экспозиции процент возрастает.

В отличие от кукурузы, в листьях фасоли нерастворимые продукты фотосинтеза составляют значительную часть и достигают 24% общей активности. Указанное различие связано с тем, что у фасоли, как бобового растения, накапливается больше белков, большая часть которых нерастворима в 80% спирте.

Интересно отметить, что наибольший процент не растворимых в спирте веществ при 5- и 10-минутных экспозициях наблюдается в листьях растений, выращенных без азота. Это объясняется тем, что без азотной подкормки происходит более интенсивный синтез крахмала (11, 12).

Из табл. 1 также видно, что формы азота не оказывают существенного влияния на соотношение радиоактивности всей суммы растворимых и не растворимых в 80% спирте веществ.

Однако более детальный анализ спирторастворимой части с помощью хроматографии и ионообменной смолы КУ-1 показал, что не только азот, но и его разные формы влияют на состав продуктов фотосинтеза (см. табл. 2).

Независимо от того, что кукуруза и фасоль отличаются по типу обмен веществ, азотная подкормка способствует увеличению радиоактивности свободных аминокислот в обеих культурах, причем это увеличение особенно заметно для растений, выращенных на аммиачной форме азота. В обеих культурах самое большее содержание меченых сахаров наблюдается в контрольном варианте, а самое малое — в растениях, подкормленных аммиач-

Интенсивность счета раствора после обработки его катионитом характеризовала радиоактивность фракции, содержащей в основном сахара.

Для радиохроматографического разделения индивидуальных веществ преимущественно использовался растворитель бутанол : уксусная кислота : вода в соотношении 78 : 20 : 50, и полученные хроматограммы экспонировались с рентгеновскими пленками типа «ХХ».

При рассмотрении данных представленных в табл. 1 видно, что в листьях кукурузы подавляющая часть радиоактивности находится в спирторастворимой фракции. Не-

Таблица 3

Распределение радиоактивности по фракциям в опыте с инфильтрацией  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaNO}_3$  в листья фасоли (в процентах)

Экспозиция, мин.	Сахара			Аминокислоты			Органические кислоты		
	контр.	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	контр.	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	контр.	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$
1	50,0	74,0	68,0	42,5	16,5	25,0	7,5	9,5	7,0
5	72,0	70,0	68,0	19,0	22,0	26,0	9,0	8,0	6,0

ной формой азота. Интересно также отметить, что содержание меченых органических кислот несколько увеличивается на аммиачной форме азота — как у фасоли, так и у кукурузы.

Наибольший процент радиоактивности у фасоли (до 79%) содержится в сахарах, в аминокислотах радиоактивность примерно в два раза меньше. У кукурузы же, наоборот, заметна тенденция повышения радиоактивности в аминокислотах по сравнению с сахарами.

Указанное различие можно отнести за счет того, что более интенсивный синтез белков идет у фасоли, и поэтому количество свободных аминокислот в ней меньше, чем в кукурузе<sup>(13)</sup>. Этим же объясняется и уменьшение содержания аминокислот в варианте с нитратной формой азота по сравнению с аммиачной<sup>(14)</sup>.

Несомненно, что еще большие различия в составе продуктов фотосинтеза у растений, выращенных на разных формах азота, будут обнаруживаться при определении ряда индивидуальных веществ. Наглядной иллюстрацией этого могут служить радиоавтограммы, приведенные на рис. 1.

В литературе имеется немало данных<sup>(15, 16)</sup>, согласно которым в листьях растений, выращенных на нитратной подкормке, наблюдается избыток ионов  $\text{NO}_3^-$ , а в выращенных на аммонийной подкормке — избыток восстановленного азота. Возникает вопрос, являются ли отмеченные в табл. 2 различия в составе образующихся продуктов фотосинтеза следствием наличия в листьях той или иной формы азота или же они обусловлены различием всего комплекса глубоких изменений, вызванных ходом развития по-разному питающихся растений. Чтобы ответить на этот вопрос и проследить непосредственное влияние ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  на характер меченых продуктов фотосинтеза, мы провели серию опытов с инфильтрацией в листья фасоли 0,018 N растворов  $\text{NaNO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  по методу Курсанова<sup>(17)</sup>. Контрольные образцы инфильтрировались водой. После инфильтрации и удаления воды из межклетников листья экспонировались в камере в присутствии меченого  $\text{CO}_2$  в течение 1 и 5 мин. Результаты опытов представлены в табл. 3.

При рассмотрении данных, приведенных в табл. 3, видно, что распределение радиоактивности во фракциях сахаров и аминокислот имеет приблизительно такой же характер, как и в табл. 2 для фасоли. Это говорит о том, что наблюдаемые различия в составе образующихся продуктов фотосинтеза обусловлены главным образом непосредственным влиянием ионов окисленной и восстановленной формы азота в листьях.

Таким образом, результаты наших опытов показывают, что питание растений различными формами азота влияет на путь ассимиляции углеро-

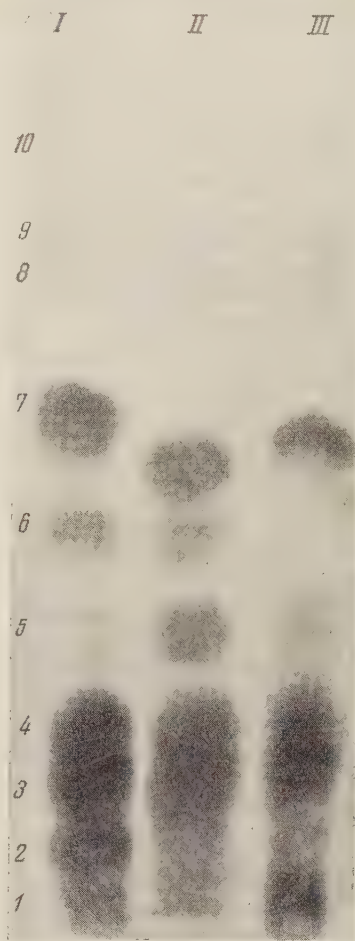


Рис. 1. Радиоавтограф исходного раствора кукурузы при 5-минутной экспозиции. I — контроль, II —  $\text{NO}_3^-$ , III —  $\text{NH}_4^+$ ; 1 — фосфорные эфиры, 2—4 — зона сахаров и аминокислот, 5 — аланин, 6 — лимонная кислота, 7 — яблочная кислота, 8 — кислота X, 9 — янтарная кислота, 10 — фумаровая кислота



да, вызывая существенные различия в составе меченых продуктов фотосинтеза. Более детальные сведения о характере и причинах этих различий будут сообщены дополнительно.

Поступило  
15 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Г. Доман, А. М. Кузин, Я. В. Мамуль, Р. И. Худянова, ДАН, 86, № 2 (1952). <sup>2</sup> L. Norris, R. Norris, M. Calvin, J. Exp. Bot., 6, 16, 64 (1955). <sup>3</sup> Т. Ф. Андреева, ДАН, 102, № 1 (1955). <sup>4</sup> Н. Г. Доман, Л. Н. Хаджи-Мурат, С. Е. Демина, ДАН, 122, № 1 (1958). <sup>5</sup> Н. П. Воскресенская, ДАН, 86, № 2 (1952). <sup>6</sup> Н. П. Воскресенская, ДАН, 93, № 5 (1953). <sup>7</sup> Л. А. Несговорова, Физиол. раст., 3, в. 6 (1956). <sup>8</sup> Б. А. Рубин, С. П. Ваклинова, ДАН, 119, № 1 (1958). <sup>9</sup> Н. Г. Доман, Тр. 2 Всесоюз. конфер. по примен. изотопов и ядерных излучений, Изд. АН СССР, 1958, стр. 65. <sup>10</sup> F. W. Denison, E. T. Phages, Anal. Chem., 24, № 10 (1952). <sup>11</sup> А. А. Табенцкий, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5 (1947). <sup>12</sup> О. П. Осипова, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1953). <sup>13</sup> Б. И. Плешков, Ш. Иванко, Г. В. Антонова, ДАН, 117, № 6 (1957). <sup>14</sup> И. А. Власюк, Е. С. Косматый, З. М. Климовицкая, Физиол. раст., 4, в. 5 (1957). <sup>15</sup> П. А. Колесников, ДАН, 71, № 5 (1950). <sup>16</sup> Т. Ф. Андреева, ДАН, 78, № 5 (1957). <sup>17</sup> А. Л. Курсанов, Сборн. Биохимия чайного производства, 1935, стр. 32.

О. В. КАЗАКОВА, действительный член АМН СССР В. Н. ОРЕХОВИЧ  
и В. О. ШПИКИТЕР

## О ПРИРОДЕ СВЯЗЕЙ, РАСЩЕПЛЯЕМЫХ КОЛЛАГЕНАЗОЙ

Исследование действия коллагеназы на проколлагены представляет большой интерес. Согласно имеющимся данным, коллагеназа обладает удивительно узкой специфичностью, она расщепляет только белки группы коллагена. Выяснение причины такой специфичности может дать ценные данные относительно механизма действия коллагеназы.

Этот фермент и характер его действия настолько плохо изучены, что до сих пор оставалось неясным, расщепляет ли коллагеназа пептидные связи или ее действие направлено на какие-нибудь другие связи. Бидуэлл и Хейнинген <sup>(1)</sup>, например, изучавшие действие коллагеназы на желатину и коллаген, склонялись к мнению, что этот фермент не атакует пептидные связи. В противоположность этому, Спрингел <sup>(2)</sup> доказывал протеолитический характер действия коллагеназы. Однако этот автор работал с недостаточно очищенным ферментом, и его доводы встретили существенные возражения <sup>(3)</sup>. В самое последнее время Мейлман и др. <sup>(4)</sup> показали, что в результате действия коллагеназы на ихтиокол образуются полипептиды. Эти данные говорили в пользу протеолитического действия фермента. Однако нельзя было полностью исключить возможность освобождения таких полипептидов в результате разрыва непептидных связей, тем более, что существование в коллагене альдегидов и углеводов как структурных элементов неоднократно обсуждалось <sup>(5, 6)</sup>.

В связи с этим представлялось важным предпринять исследования по выяснению природы связей, расщепляемых коллагеназой, что и явилось целью настоящей работы.

В качестве субстрата был использован проколлаген из кожи крыс, полученный экстракцией цитратным буфером, хорошо отмтый и высушенный в вакууме из замороженного состояния. Исходным материалом для получения коллагеназы служил фильтрат культуры *Cl. histolyticum*\*. К 10 л фильтрата добавлялось 6 кг сухого сульфата аммония. Фильтрат оставался в холодильнике на ночь. На следующий день собиралась всплывшая на поверхность сильно пигментированная масса, которая затем сохранялась в насыщенном растворе сульфата аммония при температуре 3—4°. Для получения коллагеназы часть сырого материала растворялась в дистиллированной воде. К жидкости добавлялся насыщенный раствор сульфата аммония. Фракция, выпадающая при 30% насыщения сульфата аммония, отбрасывалась, а к раствору добавлялся избыток сульфата аммония. Осадок отделялся центрифугированием, растворялся в 0,05 М ацетатном буфере с рН 5,3 и ставился на диализ против этого буфера при температуре 3—5°. Отдиализованный раствор центрифугировался при 5° и затем использовался для разделения с помощью электрофореза на крахмале. Длина крахмального блока равнялась 25, ширина 13 и толщина 1,0—1,5 см. Раствор, смешанный с сухим крахмалом, наносился на расстояния 8 см от края ванночки,

\* Фильтрат был приготовлен в Институте эпидемиологии и микробиологии АМН СССР.

прилегающего к сосуду с положительным электродом. Электрофорез проводился при 4° в течение 18—20 час., при силе тока 25—30 ма. После окончания электрофореза крахмальный блок разрезался на полосы шириной 1 см, которые промывались на воронке с отсасыванием несколькими порциями 0,9% водного раствора хлористого натрия. Общий объем каждого элюата равнялся 10 мл. Полученные таким образом элюаты исследовались на содержание в них коллагеназной и неспецифической протеиназной активности.

Коллагеназная активность определялась путем добавления 0,1 мл элюата к 1 мл водного раствора проколлагена, содержащего 5% хлористого кальция, и оценивалась по скорости падения вязкости.

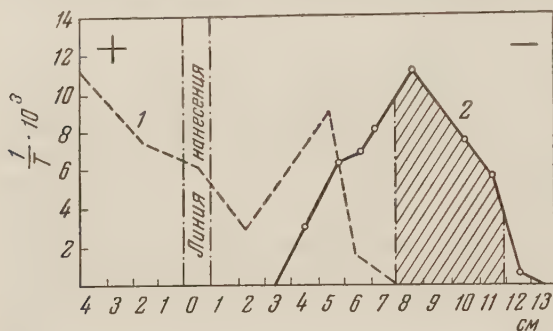


Рис. 1. Распределение неспецифической протеиназной (1) и коллагеназной (2) активностей на крахмальном блоке

Надо отметить, что при выделении коллагеназы электрофорезом на крахмале мы придерживались условий, описанных Галлопом и др. (7). Однако нам пришлось сделать некоторые дополнения, а именно, ввести определение неспецифической протеиназной активности, — тем самым сравнительно легко можно было установить распределение в элюатах не только

коллагеназной, но и неспецифической протеиназной активности.

Для определения неспецифической протеиназной активности мы воспользовались методом створаживания молока. Как известно, протеолитические ферменты из *Cl. histolyticum* хорошо створаживают молоко, тогда как коллагеназа этой способностью не обладает (8). Определение проводилось путем добавления 0,2 мл элюата к 2,5 мл 1% раствора обезжиренного и лиофилизированного молока в вероналовом буфере (0,05 M) с pH 6,8, содержащему 5 мг хлористого кальция. Инкубация проводилась при 35°. Протеолитическая активность оценивалась по времени, прошедшему с момента добавления элюата до наступления коагуляции и выражалась в условных единицах, равных обратной величине этого времени в секундах.

На рис. 1 представлено распределение коллагеназной и неспецифической протеиназной активности на крахмальном блоке. Как видно, основная масса коллагеназы находится на расстоянии между 5 и 1 см от места нанесения. Имелось два пика распределения неспецифической протеиназной активности, один слева от места нанесения, другой — справа. Кривая распределения последнего частично перекрывала кривую распределения коллагеназы. Для выделения коллагеназы мы использовали элюаты полос, расположенных на расстоянии 8—11 см от места нанесения. К объединенным элюатам добавлялся сульфат аммония (24 г к 40 мл элюатов). Осадок отделялся центрифугированием, растворялся в небольшом количестве воды и диализовался на холоде против нескольких порций дистиллированной воды. Отдиализованный раствор сушился в вакууме из замороженного состояния.

Активность полученного препарата коллагеназы измерялась по скорости падения вязкости растворов проколлагена (7, 9) и оказалась такой же высокой, как и активность этого фермента, полученного Галлопом и др. (4).

Кроме того выяснялось, не обладает ли полученный препарат коллагеназы неспецифической протеиназной активностью. Последняя определялась по расщеплению нативных и денатурированных прогреванием альбумина сыворотки лошади, гемоглобина и казеина. Опыты проводились в 0,05 M



трис-буфере с рН 7,2. К 20 мг субстратов добавлялось по 0,2 мг препарата коллагеназы. Инкубация проводилась в течение 24 час. при 37°. Степень гидролиза рассчитывалась по данным фотометрирования 5% трихлоруксусного фильтрата указанных проб при 280 м $\mu$ . Было обнаружено, что в этих условиях расщепляется около 5% денатурированного казеина и менее 1% других белков. Проверялась также способность полученного препарата створаживать «молоко». В описанных выше условиях при добавлении 0,1 мг коллагеназы никаких признаков коагуляции обнаружено не было в течение 150 мин. Это указывает на то, что в нашем препарате содержится очень малая примесь неспецифической протеиназы.

Для устранения возможных влияний этой примеси мы выделили неспецифическую протеиназу из элюата полосы крахмального блока (3 см от места нанесения, см. рис. 1) и использовали ее в некоторых опытах в качестве контроля.

Для выяснения вопроса, расщепляет ли коллагеназа пептидные связи, были предприняты опыты по количественному определению карбоксильных и аминных групп в ферментативном гидролизе. Карбоксильные группы определялись титрованием 0,1 N КОН в 90% спирте с индикатором тимол-фталейном. Аминные группы определялись по методу Ван-Слейка. Опыты проводились с суспензией сухого проколлагена (по 20 мг на пробу) в 1 мл воды, подщелоченной до рН 7,2—7,5 гидроокисью кальция. В каждую пробу добавлялось по 0,2 мг коллагеназы, пробы инкубировались при температуре 30°. Через 5 час. инкубации в пробах было обнаружено 0,017 м-экв. аминных и 0,013 м-экв. карбоксильных групп, через 24 часа соответственно 0,031 и 0,026 м-экв. Как видно, количество миллиэквивалентов аминных и карбоксильных, освобождающихся при действии коллагеназы, приблизительно одинаковое. На основании этого можно сделать вывод, что коллагеназа расщепляет пептидные связи. Низкая вязкость гидролизата, близкая к вязкости растворителя, указывала на то, что в этих условиях весь проколлаген распадался до низкомолекулярных пептидов.

С целью выяснения, какие пептидные связи расщепляются коллагеназой, были поставлены опыты по определению N- и C-концевых аминокислот в ферментативном гидролизате. N-концевые аминокислоты определялись динитрофенильным методом Сангера (<sup>10</sup>). К пробам, содержащим 20 мг проколлагена в 5% водном растворе хлористого кальция, подщелоченного до рН 7,2—7,5 гидратом окиси кальция, добавлялось по 0,2 мг коллагеназы, а в контрольные пробы по 0,2 мг неспецифической протеиназы. Пробы инкубировались при 24° в течение 24 час., после чего обрабатывались соответствующим образом динитрофторбензолом (ДНФБ); полученные динитрофенильные (ДНФ) производные гидролизовались, полученный гидролизат подвергали двумерной хроматографии на бумаге (с бутанолом, насыщенным 1% водным аммиаком в одном направлении и фосфатным буфером с рН 5— в другом). Участки бумаги, содержащие ДНФ-производные аминокислот, вырезались и элюировались раствором бикарбоната, полученные растворы спектрофотометрировались при длине волны 360 м $\mu$ . По полученным данным рассчитывалось количество N-концевых аминокислот. На рис. 2 дано количество N-концевых аминокислот, освобождающихся при действии коллагеназы и неспецифической протеиназы на проколлаген. Количество аминокислот здесь выражено в процентах, причем за 100% принималось количество каждой аминокислоты в проколлагене. Как это видно из рисунка, коллагеназа обладает резко выраженной специфичностью: она расщепляет главным образом пептидные связи, образованные NH<sub>2</sub>-группой глицина. Количество других N-концевых аминокислот сравнительно очень мало. Как известно, ДНФ-пролин и ДНФ-оксипролин легко разрушаются при гидролизе. Однако мы не обнаружили на хроматограммах значительных количеств динитрофенола, который должен был бы образоваться при их распаде. Это позволяет считать, что эти аминокислоты не являются N-концевыми в продуктах ферментативного гидролизата. Освобождение боль-

ших количеств N-концевого глицина нельзя отнести за счет действия примеси неспецифической протеиназы. Последняя не обладает подобной специфичностью и освобождает сравнительно большие количества N-концевых лейцина, валина, фенилаланина, которые не обнаружены в коллагеназном гидролизате. Следует отметить, что в процессе гидролиза происходит разрушение ДНФ-производных, однако это обстоятельство не может изменить количественного соотношения N-концевых аминокислот, тем более, что ДНФ-

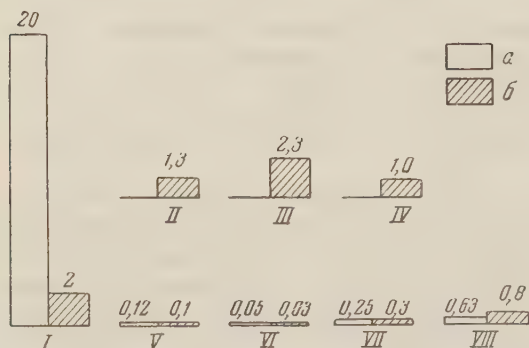


Рис. 2. Количество (в процентах) N-концевых аминокислот, освобождающихся при действии на проколлаген коллагеназы (а) и неспецифической протеиназы (б). I — глицин, II — лейцин, III — валин, IV — фенилаланин, V — глутамин и аспарагин, VI — пролин, VII — аланин, VIII — серин

производные глицина распадаются в большей степени. Внесение соответствующей поправки должно лишь увеличить абсолютные величины N-концевых аминокислот (приблизительно на 30%). Для определения C-концевых аминокислот, освобождающихся при действии коллагеназы на проколлаген, был использован гидразиновый метод, предложенный Акабори и др. <sup>(11)</sup>. Пробы, содержавшие по 20 мг проколлагена и 0,2 мг коллагеназы в 1 мл воды, подщелоченной гидроокисью кальция до pH 7,2—7,5, инкубировались в течение 24 час. при 30°, после чего высушивались на хлористом кальции и затем в вакууме над пятиокисью фосфора при 105°. Сухие остатки растворяли в безводном гидразине и помещали в запаянных ампулах в термостат на 8 час. при 105°. Образующиеся в результате гидразинолиза гидразиды удалялись бензальдегидом, а свободные C-концевые аминокислоты динитрофенилировались. ДНФ-производные разделялись хроматографией на бумаге, и их количество определялось спектрофотометрически, как описано выше. Было найдено, что в коллагеназном гидролизате присутствуют C-концевые оксипролин, пролин, аланин, глицин и серин. Количество оксипролина было в 10 раз больше, чем аланина и пролина, и в 20—30 раз больше, чем глицина и серина. Надо отметить, что при определении C-концевых аминокислот мы встретили ряд трудностей, поэтому эти данные надо рассматривать как полуколичественные.

Таким образом, на основании полученных в настоящей работе результатов можно сделать вывод, что коллагеназа является специфической протеиназой, расщепляющей пептидные связи, образованные главным образом аминными группами глицина и, по предварительным данным, карбоксильными группами оксипролина, аланина и пролина.

Выражаем благодарность Л. А. Локшиной и О. В. Троицкой за помощь в работе.

Институт биологической и медицинской химии  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
14 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Bidwell, W. van Heyningen, *Biochem. J.*, **42**, 140 (1948). <sup>2</sup> P. Springell, в кн. *Proc. Intern. Wool Textile Res. Confer.*, Melbourne, 1955, p. 217. <sup>3</sup> *Proc. Intern. Wool Textile Res. Confer.*, Melbourne, 1955, p. 748. <sup>4</sup> E. Meilman, P. Gallop, S. Seifter, *Recent Advances in Gelatin and Glue Research*, London, 1958, p. 260. <sup>5</sup> J. Landucci, J. Pouradier, M. Durante, *ibid.*, p. 62. <sup>6</sup> W. Grassman, U. Hofmann et al., в кн. *Connective Tissue*, Oxford, 1957, p. 157. <sup>7</sup> P. Gallop, S. Seifter, E. Meilman, *J. Biol. Chem.*, **227**, 891 (1957). <sup>8</sup> R. Monier, G. Litwack, M. Somlo, R. Labrousse, *Biochim. et Biophys. Acta*, **18**, 71 (1955). <sup>9</sup> О. В. Казакова, В. Н. Орехович, В. О. Шпикитер, *ДАН*, **120**, № 2 (1958). <sup>10</sup> F. Sanger, *Biochem. J.*, **39**, 507 (1945). <sup>11</sup> S. Akabori, K. Ohno, R. Nari-ta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 214 (1952).

Академик А. И. ОПАРИН и К. Б. СЕРЕБРОВСКАЯ

## ДЕЙСТВИЕ РИБОНУКЛЕАЗЫ, ВКЛЮЧЕННОЙ В КОАЦЕРВАТНЫЕ КАПЛИ

Образование коацерватных капель из разбавленных растворов белковых и других высокомолекулярных веществ можно рассматривать как один из очень важных этапов эволюции материи на пути к возникновению первичных живых существ, так как и протоплазма современных организмов имеет коацерватную природу.

Однако в противоположность искусственно получаемым коацерватным каплям, являющимся статическими системами, протоплазма является стационарной системой, устойчивость которой связана с постоянно совершающимися в ней химическими процессами.

Для придания искусственно получаемым коацерватным каплям известной динамичности в ряде опытов осуществлялось включение в капли различных ферментов, а именно  $\alpha$ - и  $\beta$ -амилаз, каталазы (<sup>1-3</sup>).

Данная работа ставит перед собой задачу изучить действие рибонуклеазы, включенной в коацерватные капли, содержащие в себе наряду с белком (сывороточным альбумином) и гуммиарабиком еще дополнительно РНК. Трудность решения этой задачи состоит в том, что рН-оптимум рибонуклеазы лежит при рН 6,2, а коацерватные капли из указанных выше веществ образуются в более кислой зоне рН, когда возникают комплексные соединения между белком и нуклеиновой кислотой (<sup>4,5</sup>). Однако предварительные опыты показали, что даже при рН 4,1 рибонуклеаза в гомогенном растворе сохраняет приблизительно 25% от активности при рН 6,2. Поскольку нами было показано (<sup>6</sup>), что присутствие гуммиарабика не ингибирует фермент, было возможно исследовать активность рибонуклеазы в каплях в присутствии этого полисахарида.

Известно (<sup>4,5</sup>), что в кислой зоне образуется комплекс нуклеиновых кислот с белком. Требовалось экспериментально показать возможность образования коацерватов из РНК, сывороточного альбумина и гуммиарабика в этой зоне. Кроме того, важно было выяснить, как будет действовать фермент в присутствии белка и полисахарида.

Исходя из этого необходимо было получить коацерваты следующего состава: 1) РНК — сывороточный альбумин — гуммиарабик; 2) рибонуклеаза — сывороточный альбумин — гуммиарабик; 3) РНК — рибонуклеаза — сывороточный альбумин — гуммиарабик.

Для получения первого типа коацерватов приготавливали 1% растворы исходных компонентов на 0,1 *N* ацетатном буфере рН 4,1. Компоненты сливали в следующей последовательности: 1 мл раствора гуммиарабика, 0,1 мл раствора РНК, 0,9 мл раствора сывороточного альбумина (при изменении последовательности сливания растворов, а именно: белок, РНК, гуммиарабик — коацерваты не образуются, а выпадает аморфный осадок). Капли, полученные при комнатной температуре, фотографировали под микроскопом (рис. 1 а).

Для того чтобы доказать, что РНК действительно входит в состав полученных коацерватных капель, мы определили в них количество нуклеинового



фосфора по разности между нуклеиновым фосфором всей суспензии и нуклеиновым фосфором равновесной жидкости (табл. 1). Нуклеиновый фосфор определяли по методу Спирина (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>), после гидролиза 0,5 *N* хлорной кислотой. Количество нуклеинового фосфора во всей суспензии коацерватов рассчитывали по количеству фосфора в 0,1 мл раствора РНК взятого в опыт. Определение нуклеинового фосфора равновесной жидкости (центрифугата)

Таблица 1  
Распределение РНК в коацерватных каплях и равновесной жидкости в зависимости от концентрации буфера

Молярность ацет. буфера рН 4,1	Содержание РНК			
	суспензия	равновесн. жидк.	коацерватные капли	
	в γ		в γ	в %
1,00	640,0	158,4	481,6	75
0,10	640,0	96,0	544,0	85
0,01	640,0	144,0	496,0	78

гуммиарабик зависит от концентрации буфера. Аналогичные данные по влиянию концентрации ацетатного буфера на явление коацервации получены также другими авторами (<sup>9</sup>).

Вторая часть нашей работы была посвящена получению коацерватов с включенным в них ферментом — рибонуклеазой.

Коацерваты были получены следующим образом: 1 мг фермента (коммерческий препарат) растворяли в 10 мл 0,1 *N* ацетатного буфера рН 4,1; смешивали 1 мл такого раствора фермента (100 γ), 4 мл 1% раствора сывороточного альбумина на 0,1 *N* ацетатном буфере рН 4,1 и 5 мл раствора гуммиарабика на том же буфере. Капли, полученные при комнатной температуре, фотографировали под микроскопом (рис. 1 б). Суспензию коацерватов центрифугировали при 6000 об/мин в течение 10 мин. Коацерватный осадок растворяли в 0,1 *N* буфере рН 6,2 и доводили буфером до 10 мл. Определение активности рибонуклеазы равновесной жидкости и коацерватов проводили в следующих пробах:

I. 1 мл 0,25% раствора РНК на 0,1 *N* ацетатном буфере рН 6,2; 0,5 мл центрифугата рН 4,1; 0,5 мл 0,1 *N* ацетатного буфера рН 6,2.

II. 1 мл 0,25% раствора РНК на 0,1 *N* ацетатном буфере рН 6,2; 0,5 мл раствора коацерватного осадка рН 6,2; 0,5 мл ацетатного буфера рН 4,1.

Контрольные растворы готовили в следующих соотношениях: 1) 0,5 мл центрифугата рН 4,1; 1,5 мл буфера рН 6,2; 2) 0,5 мл раствора коацерватного осадка рН 6,2; 1 мл буфера рН 6,2; 0,5 мл буфера рН 4,1; 3) 1 мл раствора РНК рН 6,2; 0,5 мл буфера рН 4,1; 0,5 мл буфера рН 6,2; 4) 1,5 мл буфера рН 6,2; 0,5 мл буфера рН 4,1.

Пробы инкубировали при 37° 15 мин. Реакцию останавливали прибавлением 2 мл 0,25% раствора азотнокислого уранила на 10% хлорной кислоте. Затем реакционную смесь для полного осаждения белков и непереваренной РНК инкубировали 30 мин. при 37° и доводили до конечного объема 10 мл. Осадок отделяли центрифугированием в течение 10 мин. при 6000 об/мин. Из каждой пробы отбирали по 1 мл, разводили в 10 раз и промеряли на СФ-4 в области поглощения 260 мμ против контрольного раствора 4). Пересчет спектрофотометрических измерений проводили как указано в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что в коацерватных каплях осуществляется концентрирование фермента рибонуклеазы, растворенного в окружающем каплю растворе.

Основной целью нашей работы было определить активность рибонуклеазы в коацерватной капле состава: РНК, рибонуклеаза, сывороточный аль-

К статье А. И. Опарина и К. Б. Серебровской к стр. 661

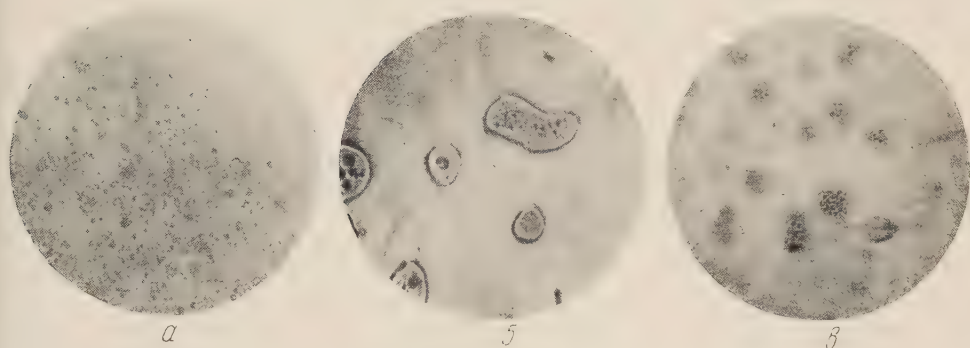


Рис. 1. Коацерватные капли из сывороточного альбумина и гуммиарабика плюс РНК(а), рибонуклеаза (б), РНК и рибонуклеаза (в). 400×

К статье В. И. Драгунова, к стр. 685

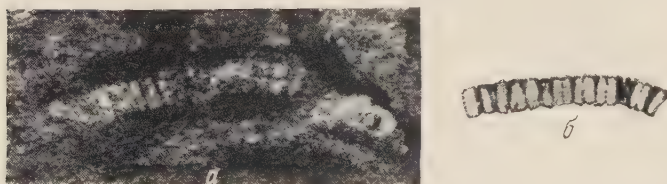


Рис. 1. Sabellidites ex gr. cambriensis Jan. в аргиллитах из средней части второкаменной свиты синия западного обрамления Тунгусской синеклизы. Сухая Тунгуска, в 20 км от устья. Керн буровой скважины с глубины около 500 м. а — фрагмент *S. cambriensis*, на котором наиболее отчетливо видна сегментация 5×; б — то же, зарисовка, 5×





бумин и гуммиарабик, т. е. в том случае, когда фермент и субстрат включены в одну каплю. При постановке этих опытов мы исходили из данных Т. Н. Евреиновой\* о том, что в коацерватной системе гуммиарабик — желатина — мононуклеотиды последние равномерно распределены между коацерватными каплями и равновесной жидкостью, т. е. концентрирования мононуклеотидов в капле не наблюдается. Для определения активности рибонуклеазы в капле мы попытались применить гистохимический метод окрашивания по Унна. Мы наблюдали, что окрашивание коацерватов, содержащих рибонуклеазу и РНК, метилгрюнпиронином изменяется в зависимости от продолжительности инкубации. Однако прямой зависимости интенсивности окрашивания от времени инкубации обнаружить не удалось.

В литературе имеются данные (10), что щелочные красители типа метиленовой сини, толуидиновой сини и т. п., которые обычно полимеризуются в водном растворе, деполимеризуются нуклеиновыми кислотами, что сопровождается изменением их абсорбционных спектров. Прибавление рибонуклеазы к раствору, содержащему щелочной краситель и РНК, изменяет абсорбционный спектр красящего вещества в степени, приблизительно пропорциональной концентрации рибонуклеазы.

Используя эти данные, мы решили применить толуидиновую синь для определения активности рибонуклеазы в коацерватах.

Для получения коацерватов приготавливали смеси: а) 1 мл раствора рибонуклеазы (0,5 мг фермента в 10 мл воды) и 9 мл 1% раствора сывороточного альбумина на 0,1 N ацетатном буфере pH 4,1; б) 1 мл 1% раствора РНК и 9 мл 1% раствора гуммиарабика на том же буфере. Из каждой смеси брали по 1 мл и сливали при комнатной температуре. Фотография коацерватов представлена на рис. 1 в.

Для определения активности фермента брали пять идентичных проб. К I пробе немедленно прибавляли 0,1 мл красителя (Е данного количества краски в 4 мл 0,1 N ацетатного буфера pH 6,2 равна 0,700) и прокрасивали при встряхивании 3 мин. После этого суспензию центрифугировали 5 мин при 6000 об/мин, отделяли надосадочную жидкость, разводили ее в два раза 0,1 N ацетатным буфером pH 6,2 и промеряли при 620 мμ (максимум поглощения толуидиновой сини) против того же буфера. Осадок дважды промывали 0,1 N ацетатным буфером pH 4,1, растворяли в 4 мл 0,1 N ацетатного буфера pH 6,2 и промеряли в той же области поглощения. II—V пробы инкубировали при 37° в течение 15, 30, 45 и 60 мин., соответственно. После инкубации пробы обрабатывали аналогично I пробе.

В качестве контроля для этих опытов брали коацерваты без фермента следующего состава: 0,9 мл 1% раствора сывороточного альбумина на 0,1 N ацетатном буфере pH 4,1; 0,1 мл воды; 0,9 мл 1% раствора гуммиарабика и 0,1 мл 1% раствора РНК на том же буфере. Контрольные коацерваты инкубировали и обрабатывали аналогично опытным (табл. 3).

Из табл. 3 следует, что наличие активного фермента в коацерватной капле существенно влияет на взаимодействие основного красителя (толуидиновой сини) с рибонуклеиновой кислотой.

Наряду с определением активности рибонуклеазы в коацерватных каплях с помощью красителя нами было проведено измерение активности фермента по распределению нуклеинового фосфора в коацерватных каплях

Таблица 2

Распределение активности рибонуклеазы в коацерватных каплях и равновесной жидкости

Часть суспензии	Объем в мл	Активность в Р на 1 мл реакцион. смеси	Удельная активность на 1 мл раств. в γ Р
Равновесная жидкость	9,8	25,0	2,5
Коацерватные капли	0,2	26,5	132,5

\* Неопубликованные данные.

и равновесной жидкости, как это проводилось в случае коацерватов с РНК не содержащих фермента.

Для этой цели коацерватные капли были приготовлены как описано выше, в случае определения с толудиновой синью. Также было взято пять проб. I пробу немедленно центрифугировали при 6000 об/мин в течение 5 мин. Надосадочную жидкость и осадок тотчас же обрабатывали 6 M хлорной кислотой, и растворы доводили до объема так, чтобы концентрация кислоты была в них 0,5 N. Гидролиз, измерения и расчет проводили по

Таблица 3

Распределение толудиновой сини в коацерватных каплях и равновесной жидкости в ходе инкубации

Время инкубации в мин.	$E_{620}$ оп		$E_{620}$ контр	
	равновесн. жидкость	коацерв. капли	равновесн. жидкость	коацерв. капли
0	0,340	0,530	0,337	0,496
15	0,425	0,375	0,400	0,500
30	0,486	0,233	0,390	0,490
45	0,512	0,215	0,400	0,496
60	0,530	0,165	0,430	0,500

Таблица 4

Распределение нуклеинового фосфора в коацерватных каплях и равновесной жидкости в ходе инкубации

Время инкубации в мин.	Нуклеинов. Р <sub>оп</sub> в $\gamma$		Нуклеинов. Р <sub>контр</sub> в $\gamma$	
	равновесн. жидк.	коацерв. капли	равновесн. жидк.	коацерв. капли
0	46,6	75,1	42,9	96,3
15	68,2	67,9	44,9	93,9
30	75,1	60,5	42,5	97,5
45	77,7	58,1	41,0	97,3
60	81,7	55,0	44,9	96,0

методу Спирина. II—V пробы инкубировали при 37° в течение 15, 30, 45 и 60 мин., соответственно. После инкубации пробы обрабатывали аналогично I пробе. Контрольные коацерваты готовили, как указано для опыта с красителем (табл. 4).

Из табл. 4 следует, что фермент рибонуклеаза действует в капле нуклеиновой кислоты, а продукты ферментативной реакции выходят в окружающую жидкость. Изменения нуклеинового фосфора при отсутствии фермента не наблюдается.

В ы в о д ы. Двумя методами показано, что внутри коацерватной капли происходит гидролитическое расщепление РНК под действием фермента рибонуклеазы. Продукты ферментативного гидролиза РНК выходят в окружающий коацерваты раствор.

Поступило  
11 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

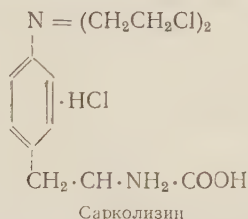
- <sup>1</sup> А. И. Опарин, Т. Н. Евреинова, Т. А. Шуберт, М. Н. Нестюк, ДАН, 104, 581 (1955).
- <sup>2</sup> Т. Н. Евреинова, Т. А. Шуберт, М. Н. Нестюк, ДАН, 105, 137 (1955).
- <sup>3</sup> Т. Н. Евреинова, Т. И. Ларионова, ДАН, 115, 133 (1957).
- <sup>4</sup> М. П. Знаменская, А. Н. Белозерский, Л. П. Гаврилова, Биохимия, 22, 765 (1957).
- <sup>5</sup> В. С. Тонгур, Б. С. Дискина, Д. М. Спитковский, Биохимия, 22, 879 (1957).
- <sup>6</sup> А. И. Опарин, К. Б. Серебровская, М. С. Бардина, ДАН, 120, № 1311 (1958).
- <sup>7</sup> А. С. Спирин, Биохимия, 23, в. 5 (1958).
- <sup>8</sup> А. Н. Белозерский, А. С. Спирин, Биохимия, 21, 768 (1956).
- <sup>9</sup> Е. Маковский, Л. Арнет, Б. Розенцвейг, Rev. Chim., 2, 287 (1957).
- <sup>10</sup> Д. Шугар, Бюлл. Польск. Акад. наук, Отд. 2, 1, 41 (1953).

А. А. ТУСТАНОВСКИЙ и Т. И. ИВАНОВА

# О ДЕЗАМИНИРОВАНИИ *d*-САРКОЛИЗИНА В НОРМАЛЬНЫХ И ОПУХОЛЕВЫХ ТКАНЯХ

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 31 V 1958)

Сарколизин представляет собой рацемат *n*-бис- $\beta$ -хлорэтиламинпроизводного природной аминокислоты, фенилаланина, и является одним из наиболее перспективных синтетических противоопухолевых средств (<sup>1</sup>).



Химиотерапевтическая эффективность препаратов класса хлорэтиламинов в значительной мере зависит от их устойчивости в средах организма. Всеобщим путем инактивации этих агентов является их гидролиз, сопровождающийся ионизацией хлора и переходом в производное, лишенное токсических и лечебных свойств. Вторым путем инактивации является их метаболизм, типично — окисление групп хлорэтила до ацетальдегида и формиа (<sup>2</sup>). Механизм инактивации сарколизина, в структуру которого входит природная аминокислота, может включать процессы превращения, специфические для этого компонента. Именно эта сторона механизма инактивации приобрела специальный интерес, когда стало известно, что *d*-изомер сарколизина отличается резко пониженной противоопухолевой активностью по сравнению с *l*-изомером, хотя оба изомера производят в то же время одинаковое токсическое действие на костный мозг, в равной мере угнетая лейкопоз. Хэддоу, Бергель и Кребс (<sup>3</sup>) предположили, что понижение эффективности *d*-сарколизина связано со специфическим дезаминированием его структурного компонента, *d*-фенилаланина, оксидазой *d*-аминокислот. Однако Кребс не мог подтвердить в эксперименте правильность подобного предположения. В связи с этим нами проведены опыты, имеющие целью выяснить эту сторону обмена сарколизина в нормальных и опухолевых тканях и специально — в костном мозге. Опыты могли также способствовать решению другого недостаточно освещенного вопроса — связано ли взаимодействие хлорэтиламинов с ферментами тканей с обязательным повреждением ферментов (<sup>4</sup>).

Исследуемые ткани крыс гомогенизировались в стеклянном гомогенизаторе 3 мин. при 0° в фосфатном буфере Кребс — Рингера (рН 7,4). Рацемат или *d*-изомер сарколизина растворялся в том же буфере при 60° и добавлялся в различных дозах к гомогенату (за исключением контролей). Смесь инкубировалась 2 часа при 37°. Дезаминирование останавливалось добавлением ТХУ до концентрации 10%. Аммиак определялся в безбелко-



вом фильтрате по способу Конвея. В параллельных опытах изучалось дезаминирование *d*-фенилаланина. Результаты выражались в микромолях аммиака, отщепляемого за 2 часа ферментом 1 г свежей ткани. Предельная концентрация сарколизина соответствовала его максимальной растворимости.

Результаты опытов, представленные на рис. 1, обнаружили несомненную способность нормальных и опухолевых тканей дезаминировать *d*-сарколизин.

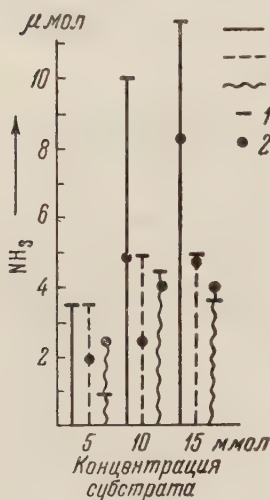


Рис. 1. Скорость дезаминирования *d*-сарколизина и *d*-фенилаланина почками (а), печенью (б) и саркомой 45 (в). 1 и 2 — уровни дезаминирования *d*-сарколизина и *d*-фенилаланина, соответственно

кислот оказалась наиболее высокой в гомогенатах почек, наиболее низкой — в саркоме 45. Фермент не повреждается *d*-сарколизином, даже если агент вносится в 850 раз большем количестве (12250 μг на 1 г ткани), чем в случае большой лечебной дозы (15 μг/г). Оксидазы *d*-сарколизина устойчивы также и к тем хлорэтиламинам, которые она не дезаминирует (1-сарколизин, эмбихин, допан). Специфичность дезаминирования *d*-сарколизина и устойчивость оксидазы делают очевидным, что процесс дезаминирования *d*-сарколизина имеет место и в организме при лечении опухолевых животных и может играть роль одного из факторов, ослабляющих противоопухолевый эффект этого изомера.

При одинаковой молярной концентрации субстратов оксидаза дезаминирует *d*-сарколизин в 1,5—2 раза интенсивнее, чем *d*-фенилаланин (рис. 1). В основе подобного явления лежит, очевидно, повышенное сродство *d*-сарколизина к ферменту. Такого рода особенность выражается также и в том, что специфический, конкурентный ингибитор оксидазы *d*-аминокислот, бензойная кислота, вступает в неравноценные конкурентные отношения с фенилаланином и *d*-сарколизином.

Как это следует из рис. 2, концентрация бензоата, достаточная для полного подавления дезаминирования фенилаланина, тормозит дезаминирование *d*-сарколизина лишь на 50%. Полный эффект торможения достигается в этом последнем случае лишь при повышении концентрации ингибитора в 10 раз (саркома 45) или даже в 100 раз (почки).

Возникает вопрос, дезаминируется ли цельная молекула *d*-сарколизина или же продукт его гидролиза. Не располагая меченым сарколизином, мы попытались решить вопрос путем сопоставления скоростей дезаминирования как цельного, так и гидролизованного препарата в короткие сроки с начала инкубации. Данные, нанесенные на рис. 3, показывают, что гидролизованный сарколизин дезаминируется в начальные 30—60 мин. опыта быстрее, чем *d*-сарколизин, растворенный в 0,1 *N* соляной кислоте и сохранивший в этих условиях свою структуру (проверено контрольными хроматограммами). Результаты опытов не говорят, однако, о том, что дезаминируется исключительно гидролизованный *d*-сарколизин и что гидролиз проходит исключительно до момента контакта цельного *d*-сарколизина с ферментом.

Наличие оксидазы *d*-сарколизина в саркоме 45 отличается наибольшим постоянством, тогда как в опухолях других видов (экспериментальных и человеческих) этот фермент нам удавалось констатировать очень редко. Как упоминалось выше, Кребсу это вообще не удалось<sup>(3)</sup>. Вместе с тем Шек<sup>(5)</sup> и Лан<sup>(6)</sup> обнаружили оксидазу *d*-аминокислот с пониженной активностью в двух видах опухолей. Возникает вопрос, зависит ли непостоянство активности оксидазы в опухолях от действительного отсутствия апофермента, или только от недостатка кофермента (флавинадениндинуклеотида). От решения этого вопроса зависит и понимание сущности другой группы наблю-

даемых нами явлений, как, например, более низкая активность оксидазы в саркоме 45, чем в почках и печени, и непостоянство активной оксидазы в костном мозге, в отношении которого *d*-сарколизин проявляет резкое цитотоксическое действие. Напомним, наконец, что саркома 45, обладающая активной оксидазой *d*-аминокислот, представляет собой канцерогенную соединительнотканную опухоль, происходящую из клеточных элементов дермы,

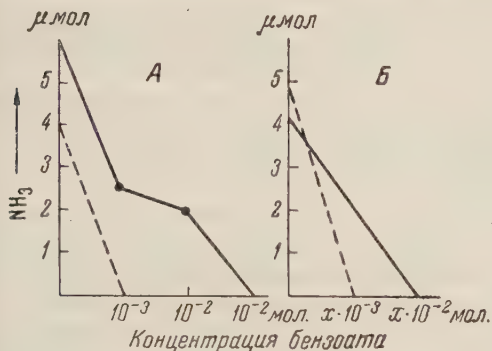


Рис. 2. Торможение дезаминирования *d*-сарколизина (а) и *d*-фенилаланина (б) бензойной кислотой. А — почки, Б — саркома 45

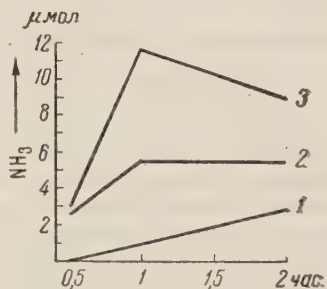


Рис. 3. Скорость дезаминирования *d*-сарколизина, растворенного в 0,1 *N* HCl (1) или в 0,14 *M* NaCl (2) или полностью гидролизованного в воде (3). Концентрация *d*-сарколизина 0,008 *M*

которые, как показали наши анализы, не содержат активной оксидазы. Если отсутствие активной оксидазы в дерме означает действительное отсутствие специфического апофермента, а не только недостаток ФАД, то перед нами — исключительное явление усложнения набора ферментов в малигнизирующей клетке: в процессах канцеризации материнских клеток до сих пор наблюдалось не усложнение, но, наоборот, всегда только упрощение ферментного набора. Вопросы этого рода выясняются нами в настоящее время.

Институт экспериментальной патологии  
и терапии рака

Академии медицинских наук СССР

Поступило  
22 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Ф. Ларионов, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, **1**, 440 (1956). <sup>2</sup> E. Grams, M. Nadkarni, Canc. Res., **16**, 1069 (1956). <sup>3</sup> A. Haddow, Ann. Rev. Biochem., **24**, 705, 725 (1955). <sup>4</sup> E. Varron et al., J. Exp. Med., **87**, 489, 503 (1948). <sup>5</sup> J. Shack, J. Nat. Canc. Inst., **3**, 389 (1943). <sup>6</sup> T. L. and Canc. Res., **4**, 37 (1944).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Академик В. А. КАРГИН, В. А. БЕРЕСТНЕВ, Т. В. ГАТОВСКАЯ и Е. Я. ЯМИНСКАЯ

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РАЗРУШЕНИЯ ВОЛОКНА**

Ранее было показано (<sup>1</sup>), что изменение молекулярной структуры капронового кордного волокна при различных механических воздействиях невелики. Поэтому нельзя считать, что эти изменения играют существенную роль в процессе разрушения волокна. Было высказано предположение, что решающим фактором, ответственным за разрушение корда при многократных циклических воздействиях, является развитие имеющихся в материале макродефектов. Представлялось интересным получить непосредственное экспериментальное подтверждение этого предположения. С этой целью были

Таблица 1\*

№ п.п.	Вид обработки	Ходимость		Прочность в кг**	Удлинение в %**
		в часах	в млн. циклов		
1	Серийное капроновое кордное волокно (исходный образец)	82,7	3,02	14,1	25,6
2	Капроновое кордное волокно, обработанное 2,5% раствором олеиновой кислоты в этиловом спирте в течение 15 мин.	37,7	1,38	14,1	26,2
3	Капроновое кордное волокно, обработанное четыреххлористым углеродом при 20° в течение 15 мин.	93,0	3,30	14,1	25,8

\* Испытания проведены Е. С. Алексеевой.

\*\* До утомления.

проведены испытания на долговечность капронового кордного волокна, обработанного поверхностноактивным веществом (олеиновая кислота). Добавка такого вещества снижает поверхностное натяжение, особенно в дефектных местах волокна, что облегчает разрастание макродефектов (<sup>2</sup>). И действительно, по данным табл. 1 ходимость волокна, обработанного 2,5% раствором олеиновой кислоты в этиловом спирте, резко падает по сравнению со стандартным, необработанным\*. Если же корд отмыть четыреххлористым углеродом от замасливателя\*\*, в состав которого входят поверхностноактивные вещества, то его ходимость, наоборот, возрастает (табл. 1, образец № 3). Таким образом, полученные экспериментальные данные прямо подтверждают высказанное предположение.

\* Возможность падения ходимости корда вследствие набухания полимера в олеиновой кислоте исключена, так как волокна из поликапролактама в олеиновой кислоте не набухают, что было проверено экспериментально наблюдением под микроскопом (увеличение 400 ×). В течение получаса объем образца, погруженного в олеиновую кислоту сохранялся постоянным. Чувствительность примененной методики проверялась с помощью наблюдения набухания капронового волокна в воде. Полученные при этом данные соответствуют результатам сорбционных измерений.

\*\* Замасливатель — вещество, наносимое на волокно для удобства его технологической переработки.



В табл. 1 представлены также данные по прочности и удлинению (до утомления) исследованных образцов. Эти величины остаются неизменными вне зависимости от способа обработки волокна. Следовательно, при разрушении корда под многократными и однократными механическими воздействиями решающую роль должны играть разные факторы. Если при многократном растяжении процесс разрушения определяется главным образом наличием макродефектов и их распространением в глубь волокна, то при однократном воздействии (разрыв на динамометре) влияние этого фактора невелико. Возможно, что в этом случае разрушение корда связано в основном с одновременной деструкцией большого количества молекулярных цепей в наиболее слабом участке волокна.

Для проверки этого предположения были измерены вязкости растворов волокон до и после механической обработки (многократное циклическое растяжение и разрыв на динамометре). Особое внимание было уделено выбору участка нити, подвергнутой испытанию, для приготовления раствора. В том случае, когда корд не доводился до разрыва, растворялось все волокно, находящееся между зажимами. Если же образцы разрывались, то растворялся либо небольшой участок, включающий место разрыва (1—1,5 мм от оборванного края), либо участок, лежащий по соседству с ним.

Результаты опытов по определению характеристической вязкости растворов волокон в 85% муравьиной кислоте сведены в табл. 2.

Таблица 2\*

№ п.п.	Вид обработки	Характ. вязкость
1	Серийное капроновое кордное волокно (исходный образец)	0,77
2	Волокно, подвергнутое многократному растяжению 800 тыс. циклов	0,59
3	» » » » 2 млн. »	0,59
4	» » » » 3 млн. »	0,59
	(место разрыва)	0,59
5	Волокно, растянутое на динамометре (нагрузка 80% от разрывной)	0,77
6	Волокно, разорванное на динамометре (участок, соседний с местом разрыва)	0,77
7	Волокно, разорванное на динамометре (место разрыва)	0,45

\* Вискозиметрические опыты выполнены А. Н. Погорелко.

Из данных табл. 2 видно, что падение вязкости растворов волокна, разорванного на динамометре, значительно больше, чем при многократном растяжении. Далее, в процессе утомления величина вязкости несколько уменьшается в начальный период, а затем остается постоянной, не изменяясь даже при разрыве. При растяжении на динамометре характеристическая вязкость, наоборот, не меняется вплоть до разрушения волокна. И лишь в момент разрыва нити она резко падает (в месте разрыва).

Уменьшение и последующее сохранение постоянства величины вязкости в процессе многократного растяжения свидетельствуют о том, что некоторая деструкция полимера происходит только в начальной стадии утомления (при ориентации рвутся перенапряженные участки молекул). Продолжение же утомления и даже разрыв волокна не сопровождаются дальнейшим ощутимым уменьшением вязкости. Отсутствие уменьшения вязкости в месте разрыва позволяет утверждать, что разрушение волокна при многократном механическом воздействии обусловлено в основном наличием макродефектов, развивающихся в процессе испытания (около 100 час.). Они распространяются до тех пор, пока рабочее сечение волокна не уменьшится настолько, что нагрузка на нить в этом месте будет равна прочности материала. Тогда, естественно, происходит разрыв молекулярных цепей в оставшемся, очень малом сечении, содержащем столь небольшое количество молекул,

что деструкция их не могла быть обнаружена использованной методикой определения вязкости.

Постоянство величины вязкости до разрыва и резкое падение ее в момент разрыва при растяжении на динамометре свидетельствуют о том, что в этом случае имеет место иной механизм разрушения волокна, а именно разрушение волокна связано с одновременным разрывом большинства цепей в каком-то одном, более слабом участке волокна (падение вязкости почти вдвое). Тот факт, что деструкция полимера происходит лишь в одном участке, подтверждается также равенством значений вязкости растворов, полученных из соседнего с местом разрыва участком волокна и исходного образца. В отличие от механизма разрушения волокна при многократных механических воздействиях в данном случае имеющиеся на волокне макродефекты не могут оказать существенного влияния на его разрушение, так как за короткий промежуток времени проведения эксперимента (доли минуты) они не успевают разрастись.

Итак, на основании рассмотренных экспериментальных данных можно принять, что разрушение волокна в случае многократных механических воздействий определяется развитием макродефектов, с последующим разрывом малого числа цепей в одном небольшом сечении; при однократном же растяжении фактором, определяющим разрушение волокна, является разрыв значительного числа молекулярных цепей в объеме одного наиболее слабого участка волокна.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
24 VI 1958

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Е. Я. Яминская, Колл. журн., **20**, в. 6 (1958). <sup>2</sup> П. А. Ребиндер, Н. А. Калиновская, ЖФХ, **5**, 332 (1934).

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. М. РОЗЕН

## ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ НАСАДКИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЖИДКОСТИ В АППАРАТУРЕ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 20 V 1958)

В настоящее время количество жидкости, удерживаемое насадкой или тарелками (емкость насадки или тарелок) в противоточных колоннах и другой аппаратуре, определяется обычно путем отсечения орошения и слива жидкости в емкость; этот способ связан с остановкой аппаратов (что не всегда возможно), не позволяет определить количество оставшейся в виде пленки жидкости и изучать процессы, происходящие при рабочем режиме. От этих недостатков свободен импульсный метод, основанный на измерении времени прохождения сигнала (импульса) через аппарат. Подобным импульсом может быть кратковременное изменение нагрузки (крупные аппараты), подача примесей (определяемых, например, по электропроводности) или меченых атомов.

Если бы фронт импульса в аппарате не размывался (рис. 1 а), то емкость насадки  $\Omega$  определялась бы простым соотношением

$$\Omega = L\tau, \quad (1)$$

где  $L$  — расход жидкости,  $\tau$  — время прохождения импульса. Однако в действительности жидкость движется в аппаратуре неравномерно, и фронт импульса размывается; в этом случае можно воспользоваться уравнением (1), определяя среднее время  $\bar{\tau}$  как

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}, \quad (2)$$

где  $I(t)$  — выходная импульсная кривая. На рис. 1 схематизирован вид выходных кривых (при кратковременном или так называемом  $\delta$ -импульсе) для некоторых случаев течения с полным перемешиванием, например, при развитой турбулентности; мертвая зона (мешок) дает при этом экспоненциальный спад кривой (рис. 1 б,  $I = I_0 e^{-t/\tau_{\text{мешка}}}$ ). На рис. 4 показана полученная экспериментально кривая для колонны с ситчатыми тарелками (импульс — изменение нагрузки по жидкости в голове колонны, ответный импульс — изменение перепада давлений в колонне)

Емкость насадки, рассчитанная по (1), (2), практически совпала с найденной методом отсечения орошения. На рис. 2А показаны аналогичные кривые для колонны диаметром 100 мм, длиной 1 м, с насадкой из фар-

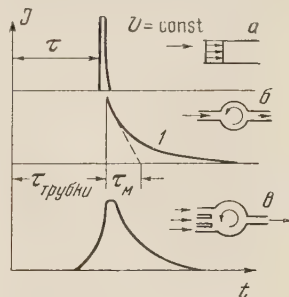


Рис. 1. Выходные кривые для некоторых случаев движения (схематизация;  $dv/dr = 0$ ). а — трубка, б — трубка с «мешком», уравнение кривой 1

$$I = I_{\text{макс}} e^{-t/\tau_{\text{мешка}}}$$

(аналогичная картина имеет место при ламинарном движении без конвективной диффузии), в — набор трубок и «мешок» (каждой трубке соответствует определенная скорость движения  $v_i$  и время  $\tau_i$ )



форовых колец Рашига.  $15 \times 15 \times 2$  мм. Импульс подавался в виде  $1 \text{ см}^3$  раствора  $\text{ZnCl}_2$ , выходная кривая замерялась по электропроводности с помощью электронного моста ЭМП-220, переделанного для увеличения быстроходности (были изменены шестерни и схема успокоения усилителя). В этом случае емкость насадки, найденная с помощью уравнений (1)–(2) практически совпала с найденной методом отсечения орошения и последующего

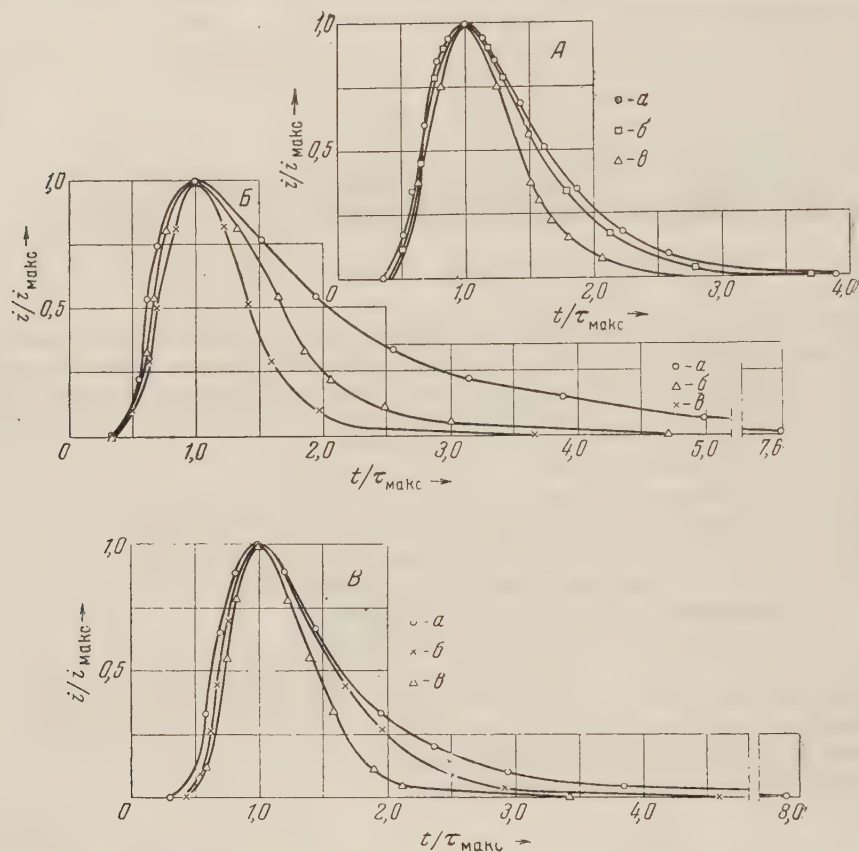


Рис. 2. Импульсные кривые для насадочной колонны диаметром 100 мм, длиной 1 м (измерения Т. Пановой и автора). А — влияние нагрузки по жидкости  $L$  на форму импульсных кривых: а —  $L = 50$  л/час,  $\tau_{\text{макс}} = 21,3$  сек., б —  $L = 73$  л/час,  $\tau_{\text{макс}} = 18,7$  сек., в —  $L = 186$  л/час,  $\tau_{\text{макс}} = 12,4$  сек. Б, В — влияние нагрузки по газу  $G$  (Б —  $L = 50$  л/час, В —  $L = 73,5$  л/час). Расход газа Б: а —  $0 \text{ м}^3/\text{час}$ ,  $\tau_{\text{макс}} = 27,4$  сек., б —  $22,5 \text{ м}^3/\text{час}$ ,  $\tau_{\text{макс}} = 39,2$  сек., в —  $37 \text{ м}^3/\text{час}$ ,  $\tau_{\text{макс}} = 72,6$  сек. В: а —  $0 \text{ м}^3/\text{час}$ ,  $\tau_{\text{макс}} = 12$  сек., б —  $22,5 \text{ м}^3/\text{час}$ ,  $\tau_{\text{макс}} = 18$  сек., в —  $33,5 \text{ м}^3/\text{час}$ ,  $\tau_{\text{макс}} = 28,5$  сек.

определения оставшейся в виде пленки жидкости. Для нагрузки 58,73 и 100 л/час первый метод дал 450, 520 и 870  $\text{см}^3$ , второй 450, 530 и 880  $\text{см}^3$ . В данном случае режим движения был ламинарным или волновым (186 л/час). Поэтому экспоненциальное окончание кривой соответствует вымыванию электролита из неподвижного слоя жидкости у поверхности насадки (за счет диффузионного потока); этот слой играет роль «мешка» при схематизации рис. 1 б. Представляют интерес изменение формы выходных кривых по мере увеличения нагрузки по жидкости; как видно из рис. 2А, построенного в относительных координатах, по мере роста  $L$  кривая становится менее размазанной. При увеличении расхода жидкости от 50 л/час до 186 л/час эффективное «время мешка» уменьшается от  $0,5 \tau_{\text{макс}}$  (10,6 сек.)

до  $0,33 \tau_{\text{макс}}$  ( $4,1 \frac{1}{2}$  сек.), т. е. относительная доля «мешка» в общей емкости насадки уменьшается благодаря ускорению вымывания жидкости из пристеночного слоя, связанному с ускорением конвективной диффузии. Из рис. 2 Б, В, видно, что подобное же действие оказывает и дви-

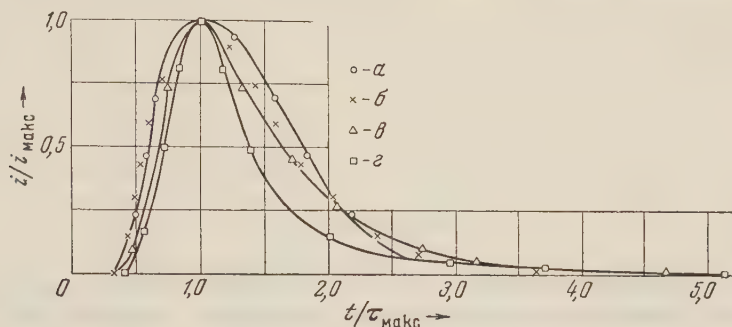


Рис. 3. Влияние нагрузки на форму импульсной кривой в капилляре (измерения И. Иванова и автора): а —  $L = 22 \text{ см}^3/\text{мин.}$ ,  $Re = 160$ , б, в —  $44 \text{ см}^3/\text{мин.}$ ,  $Re = 320$ , г —  $90 \text{ см}^3/\text{мин.}$ ,  $Re = 650$

гающийся противотоком газ (воздух), хотя из-за взаимодействия между потоками газа и жидкости среднее время  $\tau$  и емкость насадки увеличиваются. На рис. 3 показано влияние расхода жидкости на форму выходной кривой при движении воды в стеклянной трубке диаметром 3 мм, длиной 1,5 м. При малых скоростях задний фронт кривой имеет относительно резкий спад. По мере роста нагрузки (опыты производились при  $Re = 160 \div 650$ ) ширина кривой уменьшается, спад приближается к экспоненциальному, при этом время прихода сигнала ( $\tau_{\text{мин}}$ ) и максимальной интенсивности импульса ( $\tau_{\text{макс}}$ ) соответствует максимальной и средней скорости,  $\tau_{\text{макс}}/\tau_{\text{мин}} = 2$  (например, при  $Q = 90 \text{ см}^3/\text{мин.}$  средней скорости соответствуют  $\tau = 9,5 \text{ сек.}$ , тогда как  $\tau_{\text{макс}} = 10 \text{ сек.}$ ,  $\tau_{\text{мин}} = 5 \text{ сек.}$  Из этих наблюдений следует также, что импульсный метод позволяет изучать диффузионные явления в потоке. Наконец, на рис. 4 показана выходная кривая для ситчатых, «провальных» тарелок большого диаметра ( $\sim 5 \text{ м}$ ) с организованным движением жидкости. Как видно из рис. 4, время прихода сигнала ( $\tau_{\text{макс}}$ ) здесь во много раз меньше среднего времени, т. е. часть жидкости приходит в куб намного быстрее, чем весь поток. Это явление объясняется тем, что на подобных тарелках имеется вероятность провала жидкости, не связанная с временем пребывания; такой провал аналогичен байпасу и приводит к снижению к. п. д. тарелок.

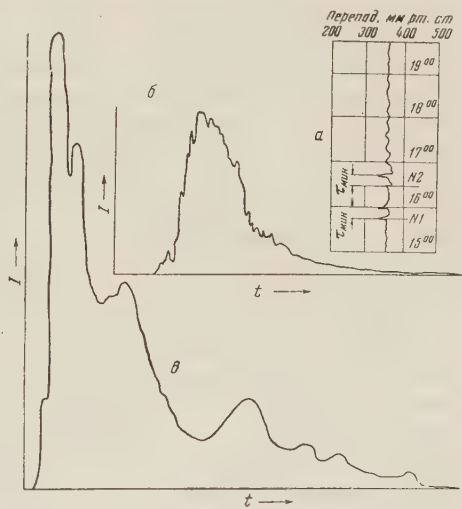


Рис. 4. Импульсные кривые колонн с ситчатыми тарелками с организованным движением жидкости. а — тарелки диаметром 800 мм, импульс — изменение нагрузки, сигнал — изменение перепада давлений; б, в — тарелки диаметром 800 мм и 5000 мм, измерения по электропроводности

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

З. Н. ЦИЛОСАНИ

**О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СРЕДЫ  
С ЗАТВЕРДЕВШИМИ ЦЕМЕНТНЫМ КАМНЕМ, СТРОИТЕЛЬНЫМИ  
РАСТВОРАМИ И БЕТОНАМИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 26 V 1958)

Необратимое коррозионное взаимодействие среды со строительными материалами, в частности с бетонами, давно привлекало внимание исследователей и практиков. Изучению же закономерностей обратимого физико-химического (адсорбционного) влияния среды <sup>(1)</sup> на механические свойства строительных материалов уделялось значительно меньше внимания. За последнее время появились работы, в которых обсуждается вопрос о влиянии водонасыщения на прочность «зрелого» бетона <sup>(2)</sup>. Однако выводы авторов этих работ весьма противоречивы и, кроме того, в них недостаточно, а порой, как нам кажется, и неверно раскрывается механизм физико-химического взаимодействия среды с цементным раствором и бетоном.

Цементный камень является связанным капиллярно-пористым телом. Его прочностные и деформативные свойства во многом определяются строением кристаллизационной структуры, возникающей в процессе гидратационного твердения: плотностью, размерами образующихся кристалликов, условиями их срастания <sup>(3)</sup>. Плотность структуры играет решающую роль и в характере и интенсивности взаимодействия цементного камня с окружающей средой. При этом вследствие пористости цементного камня, влияние окружающей среды, в частности воды, может оказаться настолько существенным, что прочностные и деформативные свойства цементного камня можно рассматривать как суммарный результат проявления свойств цементного скелета и находящейся в порах и капиллярах воды.

Активные молекулы и ионы среды, адсорбируясь на истинной поверхности цементного камня, снижают его сопротивляемость деформированию и разрушению. Это явление обусловлено понижением поверхностной энергии цементного камня. При адсорбции силы сцепления между атомами поверхностного слоя твердой фазы ослабляются и облегчается возникновение разнообразных разрывов и дефектов — повышается вероятность возникновения зародышей сдвигов и разрывов при меньших напряжениях <sup>(4)</sup>. Облегчению разрушения и деформации способствует и возникающее в узких местах микрощелей и зазоров двухмерное давление адсорбционных слоев. Наиболее вероятными местами возникновения разрывов и развития двухмерного давления адсорбционных слоев, очевидно, следует считать места сцепления отдельных кристалликов между собой. В самом деле, при наблюдающихся анизометрических формах кристаллических новообразований и вероятности сцепления их по наиболее заостренным участкам (участкам концентрации вандерваальсовых сил) в местах контакта создаются благоприятные условия для концентрации напряжений. Кроме того, места контакта отдельных кристалликов являются и самыми слабыми звеньями ске-



лета цементного камня <sup>(3)</sup>. Однако влияние среды не ограничивается проявлением одного лишь эффекта адсорбционного понижения прочности. В определенных условиях среда оказывается причиной возникновения в цементном камне сил капиллярного давления, приводящих к повышению показателей механической прочности\*.

При полном отсутствии влаги прочность цементного камня будет определяться силами прямого кристаллического сцепления. С поглощением влаги проявляется эффект адсорбционного понижения прочности, который в начальный период незначителен. С ростом степени насыщения действие адсорбционных слоев постепенно усиливается и при покрытии истинной поверхности цементного камня адсорбционным слоем максимального уплотнения величина снижения прочности оказывается наибольшей. Дальнейшее повышение влагосодержания уже не влияет на интенсивность воздействия адсорбционных слоев и, следовательно, на величину снижения прочности. Однако постепенное накопление влаги в порах и капиллярах цементного камня приводит к возникновению менисков в результате процесса капиллярной конденсации и тем самым к развитию сил капиллярного давления. Стенки капилляров, заполненных жидкостью, оказываются сжатыми, испытывая избыток внешнего давления. Интенсивность сжатия скелета цементного камня зависит от степени заполнения пор и капилляров жидкостью. Первоначально мениски образуются в мельчайших порах и капиллярах и величина капиллярного давления, обратно пропорциональная радиусу капилляра, велика. Однако поскольку объем пор и капилляров, заполненных жидкостью, в начальный период незначителен, избыточное давление, испытываемое скелетом цементного камня, не ощутимо. С увеличением объема пор и капилляров, заполненных жидкостью, все большая часть скелета оказывается стянутой капиллярными силами. Однако при повышении степени насыщения будут расти и размеры пор и капилляров, заполняемых жидкостью, и величина капиллярного давления будет убывать. При этом будет сокращаться и число менисков из-за их последовательного слияния. В результате этого при постепенном насыщении цементного камня капиллярные силы первоначально будут расти, доходя до определенного максимального значения, и затем убывать. В момент, когда все поры и капилляры цементного камня окажутся заполненными жидкостью и мениски исчезнут, капиллярные силы сойдут на нет.

Из изложенного видно, что жидкость, насыщая цементный камень, в одно и то же время может проявлять двоякое влияние на механическую прочность: понижать прочность в результате воздействия адсорбционных слоев и повышать сопротивление разрушению в результате развития всесторонних сжимающих сил от капиллярного давления. Степень преимущественного проявления того или иного механизма влияния среды зависит от характера строения пор и капилляров, сродства молекулярной природы цементного камня и жидкости, величины ее поверхностного натяжения, степени насыщения и др.

Когда снижение прочности от действия адсорбционных слоев оказывается более значительным, чем обжатие силами капиллярного давления, суммарный результат воздействия жидкости проявляется в виде понижения прочности. Если же эффект от обжатия силами капиллярного давления будет преобладать над адсорбционным понижением прочности, то прочность насыщенного тела в определенном интервале насыщения будет выше прочности сухого тела.

Эксперименты, проведенные над образцами из цементного раствора, показали, что описанная схема обратимого влияния среды на прочность цементного камня соответствует действительности.

\* На роль капиллярного давления в формировании свойств бетона указывалось Фрей синэ <sup>(3)</sup>, однако эта роль была им чрезмерно преувеличена. Кроме того, недостаточно убедительно объяснялись явления, происходящие в бетоне при изменении его гигрометрического состояния.

Таблица 1

Насыщение по объему, %	Разрывающее усилие, кг		Насыщение по объему, %	Разрывающее усилие, кг		Среднее квадратичное отклонение, %	Насыщение по объему, %	Разрывающее усилие, кг		Среднее квадратичное отклонение, %
	образца	среднее		образца	среднее			образца	среднее	
0,00	55,0 60,6 58,0 49,0 50,7 57,2	55,1	7	30,6 28,7 39,8 17,8* 41,6 35,2	35,2	5,00	14	41,0 52,1 46,5* 45,5 46,0 47,0	46,2	3,46
0,33	41,0 62,6* 47,0 44,5 48,5 40,6	44,3	7	33,2 35,3 33,1 35,8 44,2 40,1	36,9	3,74	10	34,0 42,2 37,7 42,5 49,3 51,7	42,8	6,12
1,95	34,5 58,2* 30,0 45,2 31,2 40,8	36,3	16	41,6 38,4 25,2 45,0 36,0 —	40,3	3,37	8	34,0 42,3 30,5 18,5* 36,2 26,0	33,8	1,30
										3

\* При подсчете средних значений не учитывались — как резко отклоняющиеся от других показаний.

На рис. 1 приведены кривые изменения прочности на разрыв образцов из цементного раствора\* при разных степенях насыщения их водой, водными растворами хлористого кальция, этиловым спиртом, керосином и бензолом.

Как и следовало ожидать, кривые воздействия жидкостей расположились соответственно их полярности. Затвердевший цементный раствор, являющийся гидрофильным твердым телом, оказался наименее подверженным воздействию неполярных жидкостей — керосина и бензола. С ростом полярности жидкости возрастала и интенсивность адсорбционного понижения прочности, достигая для

воды и водных растворов хлористого кальция весьма существенных размеров. Насыщенный раствор хлористого кальция давал примерно такое же снижение прочности, как и чистая вода (6). Наибольшее снижение прочности получалось при двух значениях насыщения: при полном покрытии истинной поверхности цементного камня адсорбционным слоем мак-

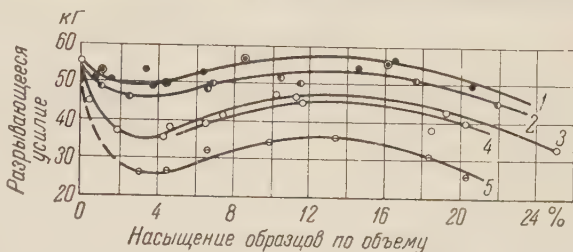


Рис. 1. Изменение сопротивления образцов разрыву в зависимости от степени насыщения: 1 — неполярным керосином и бензолом, 2 — этиловым спиртом, 3 — водой, 4 — насыщенным водным раствором хлористого кальция, 5 — водой + 0,5% CaCl<sub>2</sub>.

симального уплотнения (в нашем случае этому соответствовало насыщение образца порядка 3% по объему) и при полном заполнении пор и капилляров (пористость образцов доходила до 22—25%). Между этими двумя значениями насыщения наблюдалось повышение прочности образцов за счет проявления сил капиллярного давления. Они при некоторых оптимальных степенях насыщения заметно компенсировали снижение прочности от действия адсорбционных слоев. При этом вызванное ими повышение прочности зависело от поверхностного натяжения жидкости.

Полученные количественные значения величин адсорбционного понижения прочности и сил капиллярного давления обусловлены размерами и условиями срастания кристалликов новообразований цементного камня, его контактом с зернами заполнителя, характером строения и размерами пор и капилляров наших образцов. Изменение этих факторов будет приводить и к изменениям в интенсивности влияния насыщения на прочность образцов при сохранении описанной выше качественной картины механизма обратимого физико-химического воздействия среды.

Выражаем искреннюю благодарность акад. П. А. Ребиндеру за ценные советы и указания.

Институт строительного дела  
Академии наук ГрузССР

Поступило  
16 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Ребиндер, Юбил. сборн., посвящен. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, Изд. АН СССР, 1, 1947. <sup>2</sup> К. А. Мальцов, Гидротехн. строит., № 8, 21 (1954); Г. Д. Цискрели, Сопротивление растяжению неармированных и армированных бетонов, М., 1954; Н. А. Мощанский, Плотность и стойкость бетонов, М., 1951; М. З. Симонов, Тр. совещ. по теории технологии бетонов, Ереван, 1956; М. Ю. Лещинский, ДАН, 109, № 3, 521 (1956). <sup>3</sup> В. Н. Измайлова, Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, ДАН, 107, № 3, 425 (1956); Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, ДАН, 110, № 5, 808 (1956). <sup>4</sup> В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, М., 1954; П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, 111, № 6, 1278 (1956). <sup>5</sup> Е. Фрейсиз, Переворот в технике бетона, М., 1938. <sup>6</sup> П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер, К. Ф. Жигач, Понизители твердости в бурении, М., 1944.

\* Образцы в виде вытянутых восьмерок сечением  $2 \times 2$  см и длиной прямого участка 10 см готовились из раствора состава 1 : 3 по весу с отношением  $v/c=0,5$  и пропаривались в течение 20 часов. Прочность определялась при осевом растяжении с заданной скоростью деформации.





Г. М. ВЛАСОВ и М. М. ВАСИЛЕВСКИЙ

## ЗОНАЛЬНОСТЬ ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОД СРЕДИННОГО КАМЧАТСКОГО ХРЕБТА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 19 V 1958)

В настоящей статье кратко излагаются материалы по зональности гидротермально измененных пород в Срединном Камчатском хребте, полученные в ходе работ по изучению металлогении Камчатки, проводившихся Всесоюзным научно-исследовательским геологическим институтом в 1956—1957 гг. и продолжающихся по настоящее время.

В структурном отношении хребет представляет собой антиклинорий, сложенный магматическими и метаморфическими породами различного возраста, от докембрийского до четвертичного. Почти вдоль оси антиклинория проходит глубинный разлом, влияющий на распределение в антиклинорийной структуре большинства молодых магматических пород, газогидротермальных процессов и рудопроявлений. Зоны измененных пород и рудопроявления располагаются вдоль трещин, оперяющих глубинный разлом. К этим же трещинам приурочены небольшие диоритовые интрузии, куполы кислых андезитов, свиты даек диоритовых порфиров и другие магматические породы.

Шарнир антиклинория по простиранию неоднократно воздымается и погружается, что позволяет наблюдать на разных по простиранию участках антиклинория различные структурные ярусы. Эта особенность геологического строения района подчеркивается еще и тем, что главные процессы рудообразования в Срединном Камчатском хребте происходили в позднем неогене, т. е. в то время, когда рельеф хребта был максимально выровнен. В начале же четвертичного времени произошли блоковые поднятия различной амплитуды, и современный рельеф хребта, таким образом, сформировался преимущественно в четвертичное время. Благодаря этому в эрозионных врезках различной глубины по простиранию хребта обнажаются различные уровни позднего неогенового вулканизма и рудообразования.

Изучение более 50 разрезов зоны измененных пород показало, что в процессе гидротермального изменения пород вдоль линейных зон разломов образуются разновидности измененных пород, характеризующиеся закономерными и постоянными для каждой разновидности ассоциациями новообразованиями — фациями измененных пород. Установлено также, что в пространственном размещении этих фаций около зон разломов, являющихся подводными каналами для гидротерм, существуют отчетливые горизонтальная и вертикальная зональности. Характер зональности в наиболее полных разрезах показан на рис. 1.

В среднем структурном ярусе, включающем складчатые неогеновые и палеогеновые (?) вулканические толщи андезитового и базальтового состава (Быстринский район), у разломов, подводивших газо-гидротермы, проявляется зональность измененных пород следующего характера (от разлома): 1) монокварцевая подзона; 2) каолинистая (диккитовая) подзона; 3) кварцево-серицитовая или кварцево-гидрослюдистая подзона, иногда с монтмориллонитовой оторочкой во внешней ее части, а чаще с оторочкой бейдел-

литизированных гидрослюд; 4) пропилитизированные породы с хлоритом, кальцитом, альбитом, цеолитами. Количество карбонатов в пропилитах уменьшается от периферии зоны к ее внутренней границе, т. е. к ее границе с серицитовой подзоной, где оно падает до нуля. На этой границе появления карбонатов располагается подзона максимального пиритного обогащения. Горизонтальные мощности подзон измеряются обычно метрами, часто десятками, а иногда и сотнями метров. Такая зональность соответствует рас-

Верхний структурный ярус	Район и наименование зоны	Зональность минеральных фаций измененных пород по направлению от зон действия гидротерм к неизменным породам				
	Бассейн р. Половинки	Кв	Кл	Ал	?	Туфобрекчии андезитов
Средний структурный ярус	Зоны бассейна р. Крерук	Кв > 70 м	Кл > 100 м	?	?	Андезиты?
	Зоны Огонсиглы	Кв	Ал	?	?	Андезиты?
	Бассейн р. Сухарики +200 м	Кв	Кл	Ср	Бд	Брекчии андезитов
	Чемпуринский участок +150 м	Кв	Кл	Ср	Бд	Андезиты
Нижний структурный ярус	Зоны бассейна р. Кадар	Кв	Ср	Пр(Ер + Сл)	Бд	Андезиты
	Зоны верховья р. Кирганик +300 м	Пр(Ер + Сл + Q + Ad)				Андезиты
		Пр(Ам + Р + Ер + Q)				Гранодиориты

● 1 ▲ 2 ◆ 3 ■ 4 — 5

Рис. 1. Зональность измененных пород в центральной части Среднего Камчатского хребта. Фации: Пр — пропилитовая, Бд — бейделлитовая, Ср — серицитовая. Кл — каолинитовая, Ал — алунитовая, Кв — монокварцевая. 1 — обогащение пиритом, 2 — самородная сера, 3 — киноварная минерализация, 4 — полиметаллы, 5 — медно-молибденовая минерализация. Минералы: Ад — адуляр, Ер — эпидот, Сл — хлорит, Q — кварц, Ам — амфибол, Р — пироксен, Са — карбонаты

пределению измененных пород во вторичных кварцитах и обусловлена постепенной нейтрализацией кислых растворов при взаимодействии их с окружающими породами в процессе диффузионного метасоматоза (2, 3).

Глубокие эрозионные врезы позволяют в Среднем Камчатском хребте изучать изменения одних и тех же зон по восстанию и падению в вертикальных интервалах до 150—300 м. Изменения от нижних уровней к верхним выражены развитием внутренних подзон (монокварциты, каолинитовая подзона) и сокращением мощностей внешних подзон (пропилитовая и серицитовая). В верхнем структурном ярусе, сложенном позднеэоценовыми и четвертичными вулканическими породами андезитового и базальтового составов (бассейны рр. Крерук, Половинной, Белой и др.), монокварциты сменяются опаловыми породами и своеобразными продуктами сульфатного изменения — серными кварцитами. Здесь в значительном количестве появляется алунит (вместе с зуннитом), увеличивается роль глинистых преобразований. Пирит частично заменяется марказитом и гематитом. Эти изменения отражают действие на породы резко окисленных (сульфатных) первично сернистых растворов в более приближенной к поверхности обстановке.

В глубину происходят обратные явления: центральные подзоны измененных пород уменьшаются в мощности и последовательно выклиниваются. В нижнем структурном ярусе, сложенном доэоценовыми, главным образом метаморфическими и интрузивными породами, развиты серицито-



вая подзона вторичных кварцитов, однако главную роль играют пропилитовые изменения, причем в наиболее глубоких врезках к хлориту добавляется эпидот (верховье рр. Быстрой, Киргание, Андриановки и др.). Уровень перехода пропилитов во вторичные кварциты испытывает большие вертикальные колебания в зависимости от состава вмещающих пород, характера их трещиноватости и других условий. В верховьях р. Лунтос наблюдалась многократная смена на одном горизонтальном уровне пропилитов, представляющих собой измененные дайки диоритовых порфиров, и серицитовых кварцитов, развившихся по лейкократовым гранодиоритам, в которых размещаются дайки.

В пропилитизированных породах нижних уровней появляются кварцевые штокверки, представляющие собой серии кварцевых жил общей мощностью до нескольких десятков метров, содержащих, кроме кварца, хлорита, карбонатов, эпидота, адуляра, также халькопирит, сфалерит и галенит. Кварц штокверков выполняет трещины; для него характерны кокардовая и полосчатые текстуры выполнения и включения хлорита и почти неизменных угловатых обломков пород, залегающих у трещин. Только в наиболее тонких кварцевых прожилках, нередко окаймленных эпидотом, отчетливо проявлен метасоматоз.

На наиболее глубоких доступных наблюдению горизонтах тех же зон трещиноватости пропилиты с кварцевыми штокверками сменяются массивными кварцевыми пропилитами, не имеющими резких границ с вмещающими породами и сложенными кварцем, актинолитом, пироксеном (группы диопсида — геденбергита), эпидотом, биотитом, пиритом, иногда пирротинном, халькопиритом и молибденитом. Мощность зон массивных кварцевых пропилитов достигает 30—50 м, прослеженные простираия зон более 200—300 м. Кварц массивных пропилитов имеет метасоматический характер и, так же как и кварц штокверков, очевидно, отложен щелочными растворами.

Сделанные в Срединном хребте наблюдения указывают на следующую эволюцию рудообразующих растворов. Щелочные постмагматические растворы, поднимаясь по зонам трещиноватости, несли значительные количества кремнезема вместе с рудными компонентами. Повышение окислительного потенциала, постепенное уменьшение температуры и давления вызывало на определенных горизонтах падение растворимости кремнезема и метасоматическое окварцевание пород с образованием массивных кварцевых пропилитов (с медью и молибденом). Быстрое понижение температуры и давления и резкое окисление гидротерм в более высокой зоне с обильной трещиноватостью обусловили выполнение кварцем трещин и образование кварцевых штокверков с полиметаллами (с медью, свинцом, цинком). Остаточные растворы производили во вмещающих породах пропилитизацию обычного типа. В самых приповерхностных условиях охлаждение и окисление тех же растворов способствовали развитию сильных кислот и выщелачиванию окружающих пород с образованием вторичных кварцитов. Данный пример подтверждает предположение акад. А. Г. Бетехтина о преимущественно щелочном начальном характере гидротермальных рудообразующих растворов, которые лишь в приповерхностной обстановке в связи с постепенным окислением  $H_2S$  в  $H_2SO_4$  переходят в кислые <sup>(1)</sup>. Он показывает также тесную связь сольфатарно измененных пород и вторичных кварцитов и возможность перехода на глубине вторичных кварцитов в пропилиты.

Следует отметить, однако, что приведенная в настоящей статье зональность, будучи полной для собственно гидротермального этапа постмагматической деятельности, не отражает, по-видимому, последовательности минералообразования в ходе всего процесса постмагматических изменений в целом. Предварительные пока еще данные позволяют, как нам кажется, говорить о существовании раннего газогидротермального этапа постмагматических изменений пород со свойственными ему другим режимом кислотности и фациями измененных пород. Такими фациями,

с нашей точки зрения, являются фации вторичных кварцитов казахстанского типа, т. е. вторичные кварциты с центральными высокоглиноземистыми фациями, диаспоровыми например. Характерной чертой всего раннего ряда фаций, по предварительным данным, является большая инертность  $Al_2O_3$  по сравнению с  $SiO_2$ . В этом проявляется его отличие от ряда фаций, приведенного выше. Как можно видеть из описания зональности, это соотношение на собственно гидротермальном этапе обратно:  $SiO_2$  инертнее, чем  $Al_2O_3$ .

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт

Поступило  
19 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Б е т е х т и н, Сборн. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, 1953. <sup>2</sup> Д. С. К о р ж и н с к и й, там же. <sup>3</sup> Н. И. Н а к о в н и к, Сборн. Околорудные измененные породы, 1954.

В. А. ГОРИН

## ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ ЮЖНОЙ КАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ И ГАЗА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 19 V 1958)

Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений Южной Каспийской впадины позволили собрать и обобщить большой материал, который дает возможность сделать выводы по вопросу формирования залежей нефти и газа и приблизить нас к разрешению проблемы их генезиса.

Еще в 1938 г. <sup>(2)</sup> геофизические исследования и основные закономерности в расположении крупных ныне действующих грязевых вулканов дали нам основание считать, что главную роль в тектонике и формировании западного борта впадины сыграли глубинные разломы.

Нами были выделены два основных направления разломов и связанных с ними грязевых вулканов—Кавказское (северо-запад—юго-восточное) и поперечное к нему—северо-восток—юго-западное. На схеме тектоники <sup>(2)</sup> эти элементы были выделены как «основные швы сбросо-сдвиговых смещений нижнетретичных и мезозойских толщ» <sup>(7)</sup>.

Детальное изучение грязевого вулканизма позволило нам не только установить тесную взаимосвязь между глубинными разломами и грязевыми вулканами, как это считали Г. В. Аби́х и С. А. Ковалевский, но и определить основные закономерности в проявлении этой взаимосвязи во времени и пространстве <sup>(3)</sup>. Проявление новой фазы деятельности грязевого вулканизма на площади Апшеронского полуострова за последние пять лет является хорошим подтверждением установленной нами закономерности.

Весьма показательно и наличие прямой связи между периодами интенсивного проявления грязевого вулканизма и колебаниями уровня Каспийского моря, как об этом можно судить по обработанному нами материалу за последние 150 лет.

Данные по тектонике Апшеронского полуострова М. В. Абрамовича <sup>(4)</sup> и Б. В. Григорьянца и В. Е. Хайна <sup>(4)</sup> еще более укрепили развиваемые нами положения о развитии и строении западного борта Южно-Каспийской впадины.

На данном этапе наших знаний можно сделать уже более твердые выводы по формированию залежей нефти и газа и истории развития Южно-Каспийской депрессии.

Теперь уже можно утверждать, что нефтяные и газовые месторождения Каспийской впадины сформировались путем миграции нефти и газа в падообразной фазе из нефтегазопроизводных очагов приподошвенной зоны осадочного комплекса отложений рассматриваемого региона. Положение корней грязевого вулканизма (ныне действующих грязевых вулканов) вдоль региональных разломов заставляет видеть эти очаги в контактовой зоне осадочной толщи с кристаллическим субстратом.

Вертикальная миграция занимает основное положение в формировании залежей нефти и газа, боковая (латеральная) проявляется лишь впоследствии в пластах-коллекторах, перераспределяя залежи в соответствии с



законом гравитации. Нефтематеринских свит не существует, источником образования нефти и газа являются нефтегазообразующие зоны на глубине.

В соответствии с расположением глубинных разломов, грязевых вулканов и связанных с ними различного вида структур-ловушек (например, диапировых складок) в области западного борта Южно-Каспийской впадины выделяются четыре генетические зоны региональной нефтегазоносности: 1) Северный Апшеронский вал, 2) Южный Апшеронский вал, 3) Алятский

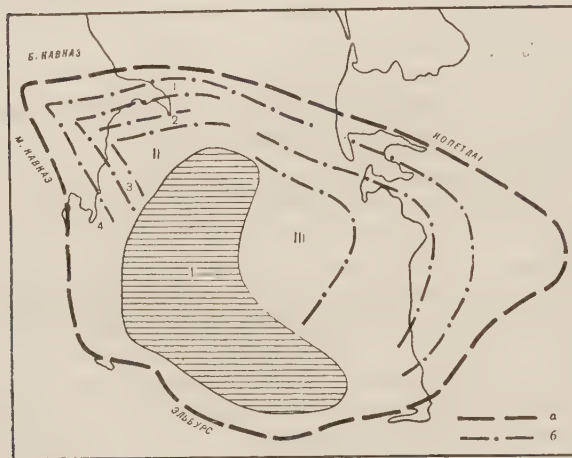


Рис. 1. Схема глубинного строения Южно-Каспийской впадины. I — наиболее погруженная часть впадины, II — Азербайджанская ступень, III — Туркменская ступень; 1 — Северный Апшеронский вал, 2 — Южный Апшеронский вал, 3 — Алятский вал, 4 — Прикуринский вал; а — Южно-Каспийская впадина, б — глубинные разломы и грязевые вулканы

вал, 4) Прикуринский вал. Первые два вала (и связанные с ними разломы) образуют область «Большого Апшерона» — область богатейших ныне разрабатываемых месторождений суши и моря северного борта Азербайджанской ступени (рис. 1).

Два других вала приурочены к ее юго-западному борту.

Аналогичную роль в формировании и генезисе нефтяных и газовых залежей играет Туркменская тектоническая ступень восточного борта Южно-Каспийской впадины. Наличие в основании осадочной мезо-кайнозойской толщи нефтегазообразующих зон заставляет нас уделять самое серьезное внимание

поисковоразведочным работам в пределах всего разреза третичных и мезокайнозойских отложений прибортовых зон Южно-Каспийской впадины.

Скопление богатейших нефтяных и газовых залежей вдоль разломов северного Апшеронского вала, где, по подсчетам Г. П. Тамразяна, сосредоточено 99% добываемой нефти ныне разрабатываемых площадей, позволяет судить и о перспективности трех остальных.

Материалы по изучению нефтяных и газовых залежей (и Азербайджана, в первую очередь) позволяют считать, что к разрешению проблемы генезиса нефти и газа ближе всего стоят С. А. Ковалевский и Н. А. Кудрявцев<sup>(5, 6)</sup>, независимо от расхождения в вопросе о происхождении нефти органическом и неорганическом.

Поступило  
19 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. В. Абрамович, Новые взгляды на строение Ленинского района, Изд. АН АзербССР, 1945. <sup>2</sup> В. А. Горин, Продуктивная толща Апшеронского полуострова, 1939. <sup>3</sup> В. А. Горин, Докл. АН АзербССР, № 9 (1951). <sup>4</sup> Б. В. Григорьянц, В. Е. Хаин, Геология нефти, № 10 (1957). <sup>5</sup> С. А. Ковалевский, Материалы дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти, Киев, 1953. <sup>6</sup> Н. А. Кудрявцев, Материалы дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти, Киев, 1953. <sup>7</sup> Г. П. Тамразян, ДАН, 118, № 4 (1958).

В. И. ДРАГУНОВ

## НАХОДКА SABELLIDITES В СИНЬИНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЗАПАДНОГО ОБРАМЛЕНИЯ ТУНГУССКОЙ СИНЕКЛИЗЫ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 22 V 1958)

Осенью 1955 г. в пределах западного обрамления Тунгусской синеклизы были найдены остатки червей, определенных как Sabellidites. Sabellidites были обнаружены в керне пробуренной на левом берегу р. Сухой Тунгуски, в 20 км от ее устья, скважины, заложеной здесь в свое время по указанию А. Г. Вологодина<sup>(1)</sup> с целью разведки в отношении нефти и газа Большой Сухотунгусинской антиклинали. Отложения, вскрытые скважиной, А. Г. Вологдин считал кембрийскими.

Скважина была остановлена на глубине около 530 м в отложениях второкаменной, или деревнинской свиты, соответствующей джурской свите восточного склона Енисейского кряжа. Второкаменная свита была изучена в нескольких разрезах на рр. Нижней и Сухой Тунгусках; она слагается водорослевыми доломитами красного, желтого и серого цвета, толстослоистыми и массивными, с Collenia и Conophyton. В ее средней части есть две пачки аргиллитов, алевролитов и кварцевых песчаников, разделенные водорослевыми доломитами.

В керне, имеющем диаметр 2,5 д, были обнаружены красные водорослевые доломиты с Collenia и Conophyton и темно-зеленовато-серые микрослоистые аргиллиты. Крайне неудовлетворительное состояние керна не позволяет точно определить глубину залегания аргиллитов, однако их стратиграфическое положение — средняя часть второкаменной свиты — не вызывает сомнений. Большинство геологов эта свита относится к докембрию, точнее к синию<sup>(7-11)</sup>, но А. Г. Вологдин<sup>(2-4)</sup> сохраняет свои представления о ее кембрийском возрасте.

Второкаменная свита входит в состав мощной (до 4500—5000 м) серии слабо метаморфизованных отложений, в нижней части терригенных, а в средней и верхней — преимущественно карбонатных. Эти отложения структурным, либо стратиграфическим несогласием перекрываются толщами, кембрийский возраст которых определяет<sup>(5,6)</sup> заключающаяся в них фауна трилобитов *Bulaiaspis* sp. и *Tungusella manica* Repina (in litt.). Таким образом, описываемые ниже Sabellidites происходят из докембрийских — синийских отложений, отделяемых от кембрийских толщ несогласием, отвечающим байкальской складчатости.

На поверхности наслоения аргиллитов во множестве наблюдаются обугленные блестящие сплюснутые полоски — трубки, изгибающиеся в плоскости наслоения и образующие перегибы и петли. Некоторые трубки оборваны, а их обрывки разведены. Дихотомирования ни на одном из видов не наблюдалось.

Ширина трубок изменяется от 0,5 до 1,5 мм, обычно же она равняется 0,8—1,0 мм. Трубки сегментированы, при этом на 7 мм приходится до 13—14 сегментов, ширина которых 0,20 или 0,40 мм. Есть сегменты как с приостренными, так и с притупленными концами, настолько, что сегмент приобретает форму прямоугольной таблички и имеет в этом случае наибольшую ширину (рис. 1, см. вклейку к стр. 661). Промежутки между сегментами имеют

ширину 0,10—0,20 мм. Наблюдалось разделение некоторых широких (0,40 мм) сегментов на два тесно сомкнутых членика.

На изогнутых трубках видно (рис. 1), что широкие сегменты по внешней, подвергающейся растяжению, стороне изгиба трубки расходятся несколько больше, чем на внутренней стороне, испытывающей сжатие. Узкие сегменты при изгибе остаются параллельными или почти параллельными. Изгиб происходит, по-видимому, в основном за счет растяжения на одной и сжатия на другой стороне трубки в промежутках, разделяющих широкие сегменты. Поскольку этого не наблюдается в отношении узких сегментов, приходится считать, что они представляют собой членики широких сегментов, разобшившиеся в результате уже посмертного распада *Sabellidites*. В пользу этого предположения говорит описанное выше разделение широких сегментов на два членика, размеры которых одинаковы с размерами узких сегментов. Если это так, то членики представляют сегментацию второго порядка.

По внешним признакам описанные остатки близки к *Sabellidites cambriensis* Jan., происходящим из синей глины кембрийских отложений Прибалтики (<sup>13-15</sup>). Однако, судя по изображениям этого вида, приведенным М. Э. Янишевским (<sup>15</sup>), стр. 104, рис. 91a), сегментация описываемых *Sabellidites* и *Sabellidites cambriensis* Jan. различна: число сегментов у *Sabellidites cambriensis* Jan. на 2,5 мм составляет 27—30, т. е. в несколько раз превышает число сегментов на единицу длины по сравнению с *Sabellidites*, находящимися в нашей коллекции. Далее М. Э. Янишевский указывал на винтообразное скручивание обломков трубок *S. cambriensis* вдоль продольной оси; это также не наблюдалось на экземплярах с р. Сухой Тунгуски. М. Э. Янишевский допускал (<sup>14</sup>), что среди описанных остатков трубчатых червей *Sabellidites cambriensis* есть несколько видов и даже родов. При таком широком понимании вида *Sabellidites cambriensis* Jan. описанные остатки вполне могут быть отнесены к группе этого вида и впредь до более детального изучения именоваться *Sabellidites ex gr. cambriensis* Jan.

Обнаружение в каких-либо отложениях *Sabellidites* (среди которых известен только *S. cambriensis* Jan., считающийся руководящей формой) до сих пор полагалось достаточным для определения их кембрийского возраста. Однако изложенное показывает более широкое распространение *Sabellidites* и заставляет в дальнейшем более осторожно оценивать их стратиграфическое значение. Вместе с тем, находка *Sabellidites ex gr. cambriensis* Jan. в синийских отложениях западной части Сибирской платформы служит дополнительным основанием для отнесения их к докембрийскому палеозою (<sup>12</sup>).

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт

Поступило  
15 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Вологдин, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1939). <sup>2</sup> А. Г. Вологдин, Природа, № 9 (1955). <sup>3</sup> А. Г. Вологдин, ДАН, 102, № 3 (1955). <sup>4</sup> А. Г. Вологдин, Тр. Межведомств. совещ. по стратиграфии Сибири, Докл. по стратиграфии докембрия, 1958. <sup>5</sup> В. Н. Григорьев, Л. Н. Репина, Изв. АН СССР, № 7 (1956). <sup>6</sup> В. И. Драгунов, Сборн. научно-технич. информ. Мин. геол. и охраны недр, № 2 (1956). <sup>7</sup> В. И. Драгунов, Тр. Межведомств. совещ. по стратиграфии Сибири, Докл. по стратиграфии докембрия, 1958. <sup>8</sup> Г. И. Кириченко, Сов. геол., в. 9 (1940). <sup>9</sup> Г. И. Кириченко, Матер. ВСЕГЕИ, в. 7, 26 (1955). <sup>10</sup> Г. И. Кириченко, Тр. Межведомств. совещ. по стратиграфии Сибири, Докл. по стратиграфии докембрия, 1958. <sup>11</sup> Ф. Г. Марков, Тр. Горн.-геол. упр. Гл. упр. Сев. морск. пути, в. 17 (1945). <sup>12</sup> Б. С. Соколов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1952). <sup>13</sup> Б. В. Тимофеев, Геол. сборн. ВНИГРИ, № 3, 99 (1955). <sup>14</sup> М. Э. Янишевский, Ежегодн. Русск. палеонтол. общ., 4 (1926). <sup>15</sup> М. Э. Янишевский, Атлас руковод. форм ископ. фауны СССР, 1, Кембрий (1940).



А. П. ШМОТОВ

## К ВОПРОСУ О ВЗАИМООТНОШЕНИИ ГРЕЙЗЕНОВ И СКАРНОВ

*(Представлено академиком Д. С. Коржинским 19 V 1958)*

В Джидинском рудном районе известны многочисленные выходы киммерийских гранитов, в экзо- и эндоконтактных зонах которых интенсивно развиваются метасфические породы. На рудных участках: Чемуртай, Джидот, Борокто, Хасуртый, Долон-Модон и др. — установлены роговики, скарны, околоскарновые пироксен-скаполитовые породы, грейзены, несущие оруденение молибденита.

В геологическом строении участков основная роль принадлежит известняково-песчаниковой свите нижнего кембрия, широко развитого в Джидинском районе. Известняки по своему составу нечистые — мергелистые, содержащие различные примеси (кварц, глинистое вещество, серицит, хлорит, углистое вещество и т. д.), они переслаиваются с маломощными (5 м — 20 м) пачками песчаников. Кластический материал песчаников представлен полуокатанными обломками кварца, кремнистыми породами, реже калиевым полевым шпатом, плагиоклазом. Цемент песчаников глинисто-карбонатный. Известняково-песчаниковая толща располагается обычно в ядрах антиклинальных складок и прорывается молодыми лейкократовыми гранитами в виде небольших штоков, вытянутых в северо-западном направлении, площадью не более 1 км<sup>2</sup>. Граниты состоят из кварца, плагиоклаза, микроклина, мусковита, редко встречаются чешуйки биотита.

Метаморфизм во вмещающих породах проявился отчетливо и стоит в явной связи с интрузивными телами. Фактический материал позволяет схематически наметить последовательность явлений контактового метаморфизма, который выражается в постепенном изменении минеральных ассоциаций, образующих «температурные ступени равновесия»<sup>(1)</sup>.

Самая высокая ступень контактового метаморфизма — роговиковая. Породы роговиковой ступени располагаются в непосредственном контакте с гранитами и занимают значительную площадь, окаймляя последние зоной шириной 90—150 м. Известняки и песчаники в пределах роговиковой ступени совершенно утратили свой первоначальный облик, превратившись: первые — в мраморизованные известняки, состоящие в основном из кальцита с подчиненным количеством скаполита, диопсида, кварца, реже граната; вторые — в биотитовые роговики, состоящие из кварца, биотита, плагиоклаза, апатита, иногда редких зерен роговой обманки.

По мере удаления от гранитного штока роговиковая ступень сменяется тремолит-эпидот-мусковитовой ступенью. Породы этой ступени занимают зону роговиков и образуются при более низкой температуре. По известнякам на данной ступени развиваются тремолит, эпидот; по песчаникам — мусковит, хлорит. Граниты на данных ступенях претерпели незначительные изменения, выразившиеся в окварцевании их, увеличении мусковита за счет биотита, серицитизации плагиоклаза, иногда образовании вторичного альбита. Такие разновидности приурочены обычно к эндоконтактовым частям гранитов.

Решающее значение в образовании скарнов, пироксен-скаполитовых пород и грейзенов сыграла трещиноватость и раздробленность кровли. Исследование метасоматических пород и распределение трещин в них показывает неоднократное повторение деформации на участках, приуроченных к определенным зонам нарушения, контролирующим образование метасоматических пород. Обычно зоны нарушения прослеживаются на сравнительно небольших интервалах и располагаются вблизи гранитных штоков, следуя одна за другой цепью в северо-западном направлении, как и все зоны метаморфических пород, а также гранитные штоки. Заложение трещин северо-западного простирания, как отмечают многие геологи, работавшие в этом районе (Е. Н. Смолянский, П. И. Налетов и др.), относятся к

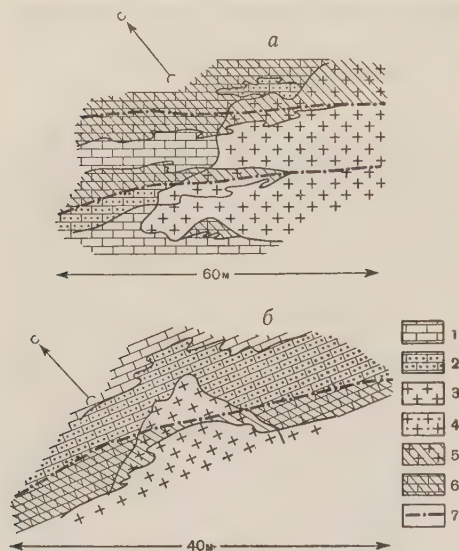


Рис. 1. Взаимоотношение грейзенов со скарнами. 1 — мраморизованные известняки, 2 — пироксен-скалитовые породы, 3 — лейкократовые граниты, 4 — грейзенизированные граниты, 5 — грейзены, 6 — скарны, 7 — зоны нарушения

последних на вмещающие породы образовались контактово-инфильтрационные метасоматические породы (<sup>4</sup>). Так, на первых этапах постмагматической деятельности образуются околоскарновые пироксен-скаполитовые породы по мраморизованным известнякам; в это время идет грейзенизация гранитов. При последующих подвижках в пределах зон дробления, а также вблизи их, пироксен-скаполитовые породы и мраморизованные известняки замещаются скарнами; в то же время по грейзенизированным породам образуются грейзены. Так, на участке Чемуртай в некоторых местах грейзенизированные породы и грейзены располагаются в гранитах в виде трещиноватых зон мощностью от 2 до 10 м, при выходе во вмещающие известняки в пределах этих зон наблюдаются пироксен-скаполитовые породы, скарны (рис. 1 а).

На участках Борокто, Джидот в приконтактных частях грейзенизация гранитов сопровождается скаполитизацией мраморизованных известняков. Как грейзены, так и пироксен-скаполитовые породы приурочены к сложной сети капризно ориентированных крутопадающих трещин, образуя тела штокверково-гнездовой формы, вытянутые в северо-западном направлении.

На участках Долон-Модон и Хасуртый на контакте гранитов с мраморизованными известняками по первым развиваются грейзенизированные породы, по вторым — пироксен-скаполитовые разности (рис. 1 б).

каледонскому тектоно-магматическому циклу. Все нижнепалеозойские отложения были смяты в складки северо-западного простирания. В юрское время происходят новые подвижки земной коры, относящиеся к киммерийскому тектоно-магматическому циклу, сопровождавшемуся внедрением молодых лейкократовых гранитов по трещинам расширения северо-западного простирания, заложенным во время каледонского тектоно-магматического цикла. Становление киммерийской интрузии сопровождалось возникновением ослабленных зон северо-западного простирания, мощность зон от 0,5 до 20 м, с углом падения 70—85°, протяженность не более 100 м. В процессе формирования месторождения зоны дробления и близлежащие породы неоднократно подновлялись новыми трещинами. Последние служили путями для проникновения и циркуляции постмагматических растворов, в результате воздействия

Во всех случаях грейзенизация, скаполитизация и скарнирование происходили по тонким крутопадающим трещинам.

Грейзенизированные породы состоят из первичного кварца, остатков микроклина, реже плагиоклаза; по тому и другому развиваются новообразования серицита, эпидота. Кроме того, присутствуют мелкозернистые включения карбоната. Очень редко наблюдаются остатки биотита, последний часто, в свою очередь, замещается хлоритом. Появляются флюорит, апатит, турмалин, пирит. При дальнейшей грейзенизации происходит исчезновение хлорита, эпидота, кальцита; серицит сегрегируется в мусковит, увеличивается содержание кварца. Из рудных наблюдаются: молибденит, пирит, сфалерит. Порода приобретает облик типичных грейзенов.

Пироксен-скаполитовая порода светло-зеленого, зеленоватого цвета, плотная, состоит из скаполита (мицционит) на 60—70%, диопсида на 10—20%. Апатит, волластонит, гранат-гроссуляр, кальцит, пирит присутствуют в подчиненных количествах, располагаясь в скаполите. Скаполит образует шестоватые зерна размером от 0,2 до 5 мм, находящиеся во взаимном прорастании. Показатель преломления  $N_o = 1,576$ ,  $N_e = 1,551$ .

Часто скаполит развивается в мраморизованных известняках. Здесь он образует единичные зерна с неровными краями, размером 0,2—0,3 мм, которые располагаются между зернами кальцита, замещая последние от периферии к центру. Иногда в мраморизованных известняках наблюдаются маломощные жилки (2—5 мм) с зазубренными зальбандами, состоящие из скаполита.

Пироксен-гранатовые скарны широко распространены на описываемых выше участках. Образуются по мраморизованным известнякам и пироксен-скаполитовым породам, располагаются отдельными пачками мощностью от 0 до 60 м, согласно с пироксен-скаполитовыми породами — как на контакте гранитами, так и на некотором удалении. По внешнему виду скарны представляют собой плотную, сливную породу, сложенную преимущественно гранатом-андрадитом, показатель преломления которого 1,850, уд. вес 3,79, пироксеном-геденбергитом с  $c: N_g = 45—47^\circ$ ,  $2V = 62^\circ$ . В подчиненных количествах присутствуют роговая обманка, эпидот, хлорит, кварц, скаполит, кальцит, сфен, апатит, пирит, молибденит.

Скарны содержат маломощные прослои или линзовидные тела пироксен-скаполитовых пород, иногда мраморизованных известняков.

Образование вышеуказанных контактово-инфильтрационных (4) метаморфических пород началось с воздействия газовых и насыщенных газами растворов, богатых летучими компонентами, которые проникали по зонам разблещения.

Летучие  $SO_3$ ,  $CO_2$ ,  $Cl$ ,  $F$ , которые присутствуют как в пироксен-скаполитовых породах, так и в грейзенизированных породах, способствовали, по-видимому, привнесу некоторого количества  $Fe$ ,  $Al$ ,  $Mg$  в виде хлористых и фтористых соединений. Это хорошо подтверждается наличием таких минералов, как апатит, флюорит, скаполит. Кроме того, привнос летучих способствовал миграции и перераспределению компонентов в гранитах и мраморизованных известняках. Щелочи ( $K_2O$  частично,  $Na_2O$  полностью)  $Si$  выносились из гранитов и осаждались при избытке  $Ca$  в мраморизованных известняках.  $Si$  и  $Al$  переносятся в мраморизованные известняки, известняк  $Ca$ , который отсутствует в грейзенах. Тем более, при вступлении в карбонатную среду при контактово-инфильтрационном процессе активность  $Al$  возрастает (4).

Образование пироксен-гранатовых скарнов и грейзенов продолжается в гидротермальных условиях; выделяются скарновые минералы, но другого состава. Например, место гроссуляра занимает андрадит, вместо диопсида выделяется геденбергит. Увеличивается содержание воды. Наблюдается уменьшение  $Na$ ,  $Al$  в грейзенах и увеличение этих компонентов в скарнах.

Некоторые исследователи (1, 2, 5, 6) утверждают, что грейзенизация



гранитов иногда сопровождается образованием скарнов по вмещающим карбонатным породам.

Из рассмотренных нами примеров также намечается определенная генетическая связь между инфильтрационными грейзенизированными породами и грейзенами, с одной стороны, и пироксен-скаполитовыми породами и скарнами, с другой.

Вся обстановка указывает на неоднократное поступление газожидких растворов, избравших для своего проникновения ослабленные зоны, которые неоднократно подновлялись, усложняя строение метасоматических зон.

Вопрос о последовательности образования пироксен-скаполитовых пород, грейзенов, скарнов и более низкотемпературных образований вокруг киммерийских гранитов имеет большое значение для понимания генезиса молибденового оруденения в скарнах и грейзенах Западного Забайкалья.

Институт геологии  
Восточно-Сибирского филиала Академии наук СССР

Поступило  
19 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Х. М. Абдуллаев, Геология шеелитоносных скарнов Средней Азии, 1947.  
<sup>2</sup> Ив. Ф. Григорьев, Бюлл. МОИП, отд. геол., 28, 1 (1953). <sup>3</sup> Д. С. Коржинский, Тр. Инст. геол. наук, 68, сер. рудн. месторожд., № 10 (1948). <sup>4</sup> Д. С. Коржинский, Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, 1953.  
<sup>5</sup> Д. С. Коржинский, Геохимия, в. 7 (1956). <sup>6</sup> П. М. Хренов, ДАН, 115, № 4 (1957).

И. С. ДЕЛИЦИН

## О ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КВАРЦИТА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 21 V 1958)

Существует несколько гипотез, объясняющих возникновение оптической ориентировки в кварце. Все они исходят из предположения о том, что появляющаяся в кварце ориентировка — следствие воздействия тектоники. Однако при общности причины трактовка механизма возникновения ориентировки в каждой из них существенно различна. Наибольшим распространением пользуются два типа гипотез — так называемые гипотезы дробления и гипотезы трансляции.

Гипотезы дробления были выдвинуты вначале Зандером <sup>(1)</sup>, впоследствии разработаны, на основе экспериментов, Григгсом и Беллом <sup>(2)</sup>, дополнены Фернберном <sup>(3)</sup> и др. В основе гипотез этого рода лежит представление о том, что зерна кварца в тектонитах систематически дробятся. В результате дробления образуются иглообразные обломки, имеющие определенные кри-

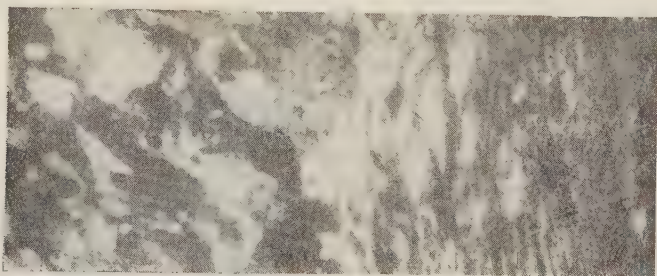


Рис. 1. Характер перехода от малodeформированного среднезернистого кварцита к зоне «интенсивного течения» кварцитового материала (справа). Шлиф № 477. 6 ×. Николи +

сталлографические ограничения, причем удлинение этих обломков обычно совпадает с кристаллографическими осями. В ходе развития тектонического процесса такие «иглы» поворачиваются в положение, отвечающее плоскостям скалывания (оси «игл» ложатся по направлению движения, т. е. параллельно структурной оси  $\alpha$ ). Последующая перекристаллизация «стирает» все видимые признаки деформации (все признаки игловидных форм), и на происходивший процесс указывает только четкая оптическая ориентировка зерен кварца.

Большое признание среди исследователей нашло объяснение возникновения ориентировки кварца путем трансляции. Эта точка зрения впервые высказывалась Зандером <sup>(1)</sup>, разрабатывалась Шмидтом <sup>(4)</sup> и др. К сожалению, до настоящего времени гипотезы, объясняющие ориентировку кварца, не подтверждены данными экспериментов и находят мало подтверждений со стороны структурно-кристаллографического анализа.

Вместе с тем, имеющиеся в настоящее время геологические данные позволяют в какой-то мере подойти к выяснению процесса возникновения оптической ориентировки в кварце. При изучении кварцево-диопсидовых пород Юго-Западного Прибайкалья, представляющих собой будинированные

первичнослоистые кварцито-мраморные толщи<sup>(5)</sup>, в кварцитовых пропластках нами были встречены (в двух образцах) зоны «интенсивной пластичности». Эти зоны, мощностью около 10—15 мм, выделялись на фоне обычного серого кварцита более темным цветом, отсутствием обычной для кварцита зернистости и резкой удлиненностью белых зерен диопсида.



Рис. 2. Характер будинирования пластично деформирующимся кварцитом (Кв) зерен диопсида (Ди). Шлиф № 477.  $30\times$ . Николи +

(видно по одновременному угасанию правой части на рис. 1). Сущность указанного перехода заключается в следующем. В кварците, характеризующемся гранобластовой структурой (с размером зерен 6—8 мм), появляются отдельные лапчатые зерна с резкими зубчатыми взаимопроницающими краями и с новообразованием мелкозернистого кварца по стыкам зерен. Ближе к зоне «интенсивного течения» появляются вытянутые зерна кварца. Волнистое угасание, отмечаемое в «лапчатых» зернах, выражено здесь более резко. Вытянутость зерен в общем случае одинакова по направлению, но различна по интенсивности. Между удлиненными зернами кварца отмечаются зоны с еще более резко удлиненными зернами, причем эти оба типа зерен огибают более «жесткие» зерна кальцита и диопсида.

При более отчетливо проявленной деформации кварцита зерна диопсида и кальцита, заключенные в нем, подвергаются будинированию, что отчетливо видно на рис. 2. На снимке виден и характер дальнейшей деформации зерен кварца, выражающийся в появлении ряда субпараллельных «зон скольжения», ориентированных в направлении «течения» кварцевого материала, а также в отшнуровании от удлиненных зерен ряда тонких кварцевых «лент». В зоне «интенсивного течения» подобные ленты кварца становятся еще более тонкими, причем соотношение длины и ширины в них достигает величины 1 : 30—1 : 60 (при толщине зерна кварца до сотых долей миллиметра). В вытянутых зернах кварца устанавливается слабая двусосность  $2V = 1-3^\circ$  (замерено по методике В. П. Петрова<sup>(6)</sup>), причем изменений величины  $2V$  от интенсивности «течения» не установлено.

Переход от недеформированного кварцита к кварциту зоны «интенсивного течения» хорошо наблюдается под микроскопом. Большой шлиф (№ 477) перекрывает все зоны — от обычного крупнозернистого оптически (визуально) не ориентированного (рис. 1, левая часть) до кварцита, обладающего совершенной оптической ориентировкой

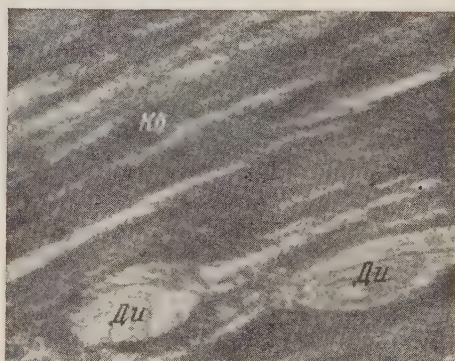


Рис. 3. Характер деформации кварцита (Кв) в зоне «интенсивного течения» (Ди — диопсид). Шлиф № 477.  $90\times$ . Николи +



Несколько округлые зерна кальцита и диопсида (имеющие в ранней стадии деформации диаметр 0,1—1,0 мм) после будинирования (рис. 2) в зоне «интенсивного течения» имеют размер не более 0,02—0,1 мм и приобретают линзовидную форму. Линзовидные зерна кальцита и доломита ориентированы длинными осями в направлении «течения» кварцевого материала (рис. 3).

Петроструктурный анализ различных зон этого шлифа (рис. 4) показал, что с увеличением интенсивности «течения» кварцевого материала возрастает степень оптической ориентировки кварца, достигая своего совершенства в виде четко выраженного S-текстона в зоне «интенсивного течения».

В плоскости, перпендикулярной разобранной, в шлифах наблюдается аналогичная картина развития зоны «интенсивного течения», что подтверждается и петроструктурным исследованием (диаграммы оптической ориентировки кварца различных зон дали картину типа рис. 4).

Микроскопическое изучение шлифов показало, что разобранный процесс идет без разрыва сплошности породы.

Из сказанного можно сделать следующие выводы:

1. Поскольку разобранное «течение» кварцита является одним из элементов будинажа, характеризующегося объемной деформацией горных пород, то его, вероятно, можно считать проявлением деформации указанного типа.

2. Деформация происходила без разрыва сплошности, ее можно называть пластической.

3. Пластическая деформация кварцита проявляется в изменении формы, уменьшении размеров зерен кварца, слагающего кварцит, при одновременном изменении характера их оптической ориентировки. С увеличением интенсивности деформации узор диаграмм упрощается, становится более совершенным (т. е. по совершенству узора диаграмм можно судить об интенсивности происходившей деформации).

4. На основе изложенных фактов можно считать установленным, что изменение оптической ориентировки кварца в кварците происходит в результате деформации (что еще раз подтверждает общераспространенное мнение по этому вопросу).

5. Исходя из приведенных данных механизм возникновения ориентировки кварца можно считать следствием трансляции (поскольку процесс идет без разрыва сплошности породы). Последнее подтверждает большую приемлемость «гипотез трансляции» как гипотез, отражающих механизм происходившего процесса переориентировки кварца, как гипотез, отражающих суть разобранного примера пластической деформации кварцита.

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии

Поступило  
21 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> B. Sander, Gefügekunde der Gesteine, Wien, 1930. <sup>2</sup> D. Griggs, J. F. Bell, Geol. Soc. Am. Bull., 49, № 11, 1723 (1938). <sup>3</sup> H. W. Fairbairn, Am. Mineral., 24, № 6, 351 (1939). <sup>4</sup> W. Schmidt, Fortschr. Mineral., Krist., Petrogr., 11, 29 (1927). <sup>5</sup> И. С. Делицин, ДАН, 120, № 5, 1114 (1958) <sup>6</sup> Д. С. Белянкин, В. П. Петров, Кристаллооптика, М., 1951.

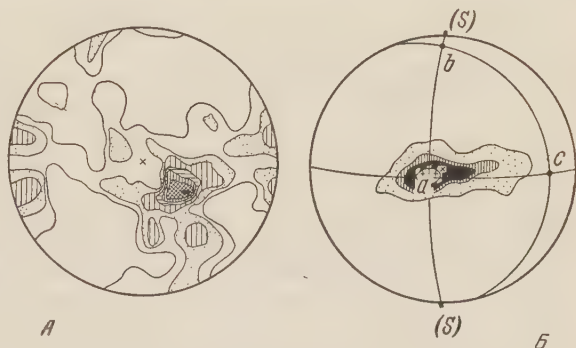


Рис. 4. Характер оптической ориентировки зерен кварца в малодеформированном кварците (А) и в зоне «интенсивного течения» (Б). (Положение плоскости S показано условно, ибо ее наклон не замерялся). Шлиф № 477



В. П. ВЛАДИМИРОВИЧ

**О НАХОДКЕ ОСТАТКОВ NEOCALAMITES С СОХРАНИВШИМИСЯ  
СТРОБИЛАМИ**

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 21 V 1958)

В триасовых и юрских отложениях широко распространены остатки облиственностебельных, относимых к роду *Neocalamites*. Они представлены облиственными побегами, характерными отпечатками стенок и слепами внутренней полости стеблей. Однако систематическое положение этих древних растений в пределах типа *Arthropsidea* до настоящего времени остава-лось совершенно неясным, так как их репродуктивные органы никогда еще не были находимы совместно с облиственными побегами.

В 1957 г. В. Д. Боякова любезно передала автору для изучения коллекцию растительных остатков из верхнетриасовых отложений Челябинского (уроугольного) бассейна. Среди изученных материалов был обнаружен остаток тонкой ветви неокаламита с двумя сохранившимися мутовками листьев и двумя стробилами на длинных и тонких стробилоносцах («ножках»).

Ниже приводится описание этого растения, определяемого нами как *Neocalamites aff. carrerei* (Zeill.) Halle.

*Neocalamites aff. carrerei* (Zeill.) Halle

**Описание материала.** Остаток облиственной ветви представлен отпечатками ее противоположных сторон. Участок ветви, шириною 5,5 мм, разделен на три сравнительно длинных междоузлия, из которых среднее, длиною 17 мм, сохранилось полностью. Каждое междоузлие заметно расширено в своей верхней подузловой части. На отпечатках четко выражены продольные ребра — в количестве четырех на каждом междоузлии. Ребра мало выступающие, плоские, гладкие и, как правило, противопоставленные в соседних междоузлиях. Окончания ребер расширены и утолщены. Бороздки, разделяющие ребра, неглубокие и узкие, заполненные глистым веществом. Расширение остатков стеблей в области узла скорее всего надо связывать с тем, что узлы были укреплены диафрагмами.

В тех местах узлов, где листья оказались оборванными, отчетливо наблюдаются на окончаниях бороздок микроскопические округлые рубчики, находящиеся на одном уровне с основаниями сохранившихся листьев. Нет сомнения, что каждый из этих рубчиков соответствует месту выхода сосудистого пучка, вступавшего в лист (листовой след). Из этого следует, что узкие бороздки представляют собою отпечатки сосудистых пучков артротелы, проявившихся в результате частичной декорткации стебля.

Один из пучков (бороздок) нижнего междоузлия в области узла разветвляется на два пучка. Таким образом, у данного растения некоторая часть сосудистых пучков смещалась в смежных междоузлиях. Соответственно этому чередовалась и часть листьев двух соседних мутовок.

Как известно, эта особенность в применении к сосудистым пучкам, а не к листьям, неоднократно отмечалась при описании остатков стеблей различных неокаламитов.



Число листьев в мутовках описываемого побега соответствовало числу проводящих пучков в нижерасположенном междуузлии (восемь в нижней мутовке). Листья линейные, с короткой приостренной верхушкой, свободные до основания, длиной до 35 мм при ширине до 0,75 мм. Срединная жилка представлена на отпечатках узкой, но довольно глубокой бороздкой с почти плоским дном. Поверхность листовой пластинки несет слабо выраженные тонкие и густые прямые морщинки, перпендикулярные к жилке.

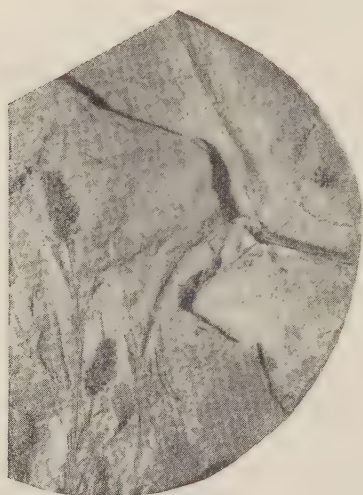


Рис. 1. Отпечатки участков двух спорофитов (один из них спороносный) и изолированного стробила в поперечном изломе



Рис. 2. Отпечаток противоположной стороны участка спороносного спорофита

Стробилы одиночные, в виде компактной шишки овального очертания. Стробилоносцы расположены в пазухах листьев; они гладкие, нечленистые, тонкие, шириной менее 0,4 мм и длиной у нижнего стробила 7 мм, у верхнего 9 мм. Нижний стробил имеет в длину 7 и в ширину 4 мм, верхний стробил соответственно 9 и 5 мм.

Очень важные данные о строении стробилов дает остаток части изолированного стробила, отпечатавшийся рядом с описываемым побегом. На этом остатке стробил наблюдается в поперечном изломе, что дает возможность рассмотреть в его центре круглую ось (диаметром 0,4 мм) и радиально отходящие от нее восемь пельтатных спорофиллов. Ножки спорофиллов, длиной до 1 мм, узкоклиновидные, постепенно расширяющиеся от основания к верхушке; последняя имеет в сечении вид неширокого сегмента. Остатки спорангиев не сохранились. По-видимому, они располагались на внутренней стороне щиткообразно расширенных верхушек спорофиллов.

На отпечатках, прикрепленных к побегу стробилов, щитки спорофиллов полностью не сохранились, и поэтому ничего нельзя сказать об их очертаниях и размерах. Ясно лишь, что спорофиллы чередовались в смежных мутовках, а их щитки соприкасались краями — так же, как у верхушечных стробилов представителей *Equisetaceae*.

**С р а в н е н и е.** По общим морфологическим признакам описанный остаток побега обнаруживает наибольшее сходство с остатками членистых стебельных, которые принято относить к виду *Neocalamites carrerei* (Zeiller, Halle). Вместе с тем он обладает характерной особенностью, отличающей его от этих остатков, а именно: листовая пластинка данной формы несет слабую поперечную морщинистость.

Неясно, имеет ли эта особенность значение систематического признака, вполне возможно, что поперечная морщинистость листьев отражает особые условия существования челябинской формы.

Указанное различие не позволяет безоговорочно сравнивать данную форму с *N. carrerei*. Возможно, было бы правильнее установить на ней свой вид, однако нам это кажется преждевременным до тех пор, пока отмеченный признак не будет проверен на большем материале. Поэтому обозначаем эту форму как *Neocalamites aff. carrerei* (Zeill.) Halle.

Местонахождение. Челябинский бассейн, Коноваловский участок, скв. 2719, глуб. 108,30 м первая I угленосная свита.

Возраст. Кейпер.

Общие замечания. Открытие и изучение стробилов у одной из форм *Neocalamites* позволяет высказать некоторые соображения о возможных генетических связях этого рода с другими группами членистостебельных.

Известно, что в позднем палеозое, как это недавно показал Г. П. Радченко<sup>(2)</sup>, в Евразии существовали одновременно три крупные группы членистостебельных, различавшихся устройством генеративных органов и поэтому помещаемых в разные семейства: *Calamitaceae*, *Sorocaulaceae* и *Apocalamitaceae*.

У каламитов специализированные стробилы располагались в пазухах листьев на толстом стробилоносце и представляли собой довольно рыхлые шишки, образованные чередующимися мутовками спорофиллов и стерильных брактеей, осуществлявших функцию защиты первых. По-видимому, в большинстве случаев спорофиллы смежных мутовок были противопоставленными, а брактеей — чередующимися (*Calamos achys*). Сосудистые пучки каламитов были, как правило, чередующимися в соседних междоузлиях.

У представителей сем. *Sorocaulaceae* споросными являлись целые участки молодых ветвей. Спорофиллы были пельтатные и противопоставленные; они образовывали зоны, состоящие из нескольких сближенных мутовок, располагавшихся прямо на междоузлиях. Сосудистые пучки были противопоставленными.

Представители сем. *Apocalamitaceae*, довольно провизорно выделенные Г. П. Радченко<sup>(2)</sup> на основе характерных стробилов типа *Angarotheca* Chachlow<sup>(3)</sup>, имели стробилы в виде компактных шишек на сравнительно коротких стробилоносцах; они располагались в пазухах листьев (как у каламитов), но были образованы пельтатными спорофиллами, не разобщенными брактеей. Эти стробилы очень напоминали по своему строению терминальные стробилы хвощей. Сосудистые пучки апокаламитов были противопоставленными.

Из приведенных характеристик можно видеть, что типы спороношений *Calamitaceae* и *Sorocaulaceae* стоят слишком далеко от того типа стробила, который открыт у *Neocalamites*. Кроме того, все *Calamitaceae* характерны для области развития тропических и субтропических позднепалеозойских флор, в то время как представители *Sorocaulaceae* и *Apocalamitaceae* с пельтатными спорофиллами, совершенно несвойственными тропическим флорам, существовали в области развития умеренной гунгусской флоры. Нельзя также забывать и то, что последние *Calamitaceae* вымерли уже в конце ранней перми.

Поэтому очень трудно видеть в каламитах возможных предков неокаламитов. Также трудно выводить неокаламитов из сем. *Sorocaulaceae*, так как характерный для этого семейства тип спороношения принципиально отличен от типов спороношения всех других групп членистостебельных, кроме сем. *Asterocalamitaceae* и *Pseudoborniaceae*, и представлял совершенно особую ветвь филогенетического развития *Arthropsidea*.

В противоположность этому бросается в глаза полная аналогия в устройстве и способе расположения стробилов у *Neocalamites* и *Angarotheca* (сем. *Apocalamitaceae*). Нельзя также не считаться с тем, что у той и дру-

гой формы листья были свободны до основания, а сосудистые пучки, как правило, противопоставлены в соседних междоузлиях. Впрочем, неокаламиты имели существенные отличия от *Angarotheca*: у них, наряду с прес-



а



б

Рис. 3. Отпечаток участка спороносного спорофита (а) и рисунок того же участка (б). 2X

водить *Neocalamites* из группы позднепалеозойских форм типа *Angarotheca* принадлежащих сем. *Аросаламитасеае*.

Изучение стробилов у одного из неокаламитов позволяет дополнить характеристику этого рода

### *Neocalamites* Halle (<sup>1</sup>), 1908

Уточненный диагноз. Спорофиты, очевидно, крупные, вившиеся редко, незакономерно. Стебли членистые, полые, с узловыми перегородками. Сосудистые пучки артростелы обычно проходят через узлы не меняя своего направления, лишь некоторые из них смещаются. Узловая линия выражена резко. Листья линейные, с приостренной верхушкой, одонервные, свободные до основания, противопоставленные, за исключением некоторых, в соседних мутовках; на молодых ветвях число листьев соответствует числу сосудистых пучков, на более взрослых — в 2—3 раза меньше их числа. Стробилы на длинных нечленистых стробилоносцах, расположенных в пазухах листьев; они одиночные, компактные, образованные чередующимися пельтатными спорофиллами, верхушки которых смыкаются друг с другом.

Поступило  
21 V 1958

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Th. G. Halle, Kungl. Svenska Vetenskapsakademienhandlingar, 43, № 1 (1908)
- <sup>2</sup> Г. П. Радченко, Сборн. памяти А. Н. Криштофовича, Изд. АН СССР, 1957, стр. 3
- <sup>3</sup> В. А. Халлов, Тр. Томск. гос. ун-в., 99 (1948).



А. Б. МАСЛОВ

## О СЛУЧАЕ ФАКУЛЬТАТИВНОГО ПАРАЗИТИЗМА У АРХЕОЦИАТ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 22 V 1958)

Паразитические взаимоотношения между организмами возникли в ходе эволюционного развития органического мира уже в давние геологические эпохи. Многие палеонтологи описывали паразитические взаимоотношения у ископаемых животных. Р. Ф. Геккер<sup>(4)</sup> приводил примеры паразитизма червей у колоний мшанки *Dainulites petropolitanus*, примеры комменсализма моллюска *Platyceras* у морской лилии *Cromyocrinus simplex* и червей *Palaeosabella* в створке *Lamellispirifer*. Б. С. Соколов<sup>(8)</sup> описывал комменсализм червей у фавозитид. Н. Н. Яковлев<sup>(9,10)</sup> — паразитизм червей *Muzostomidae* на морских лилиях родов *Cromyocrinus* и *Poteriocrinus*, паразитирование *Schizoproboscina ivanovi* Iakovlev на морских лилиях *Cromyocrinus simplex* Trautsch. Укажем также на работу Кларка<sup>(13)</sup>, являющуюся сводкой по вопросу паразитизма у ископаемых животных.

Случай паразитических взаимоотношений у археоциат описывается впервые.

Остатки археоциат обычно доходят до нас в виде известковых скелетов. Иногда на них удавалось обнаружить какие-то структуры мало понятного происхождения. Только благодаря обнаружению и описанию А. Г. Вологдиным<sup>(1)</sup> из коллекции Т. М. Дембо нового представителя типичных археоциат *Archaeocyathus demboi* Vologdin\*, 1948, был пролит свет на природу этих образований, оказавшихся следами фоссилизированных мягких тканей археоциат. У указанного экземпляра сохранились следы строения внутреннего органа, мягких тканей в интерсептальных камерах и следы наружной мягкой оболочки *pellis*, в ископаемом состоянии оказавшихся обызвествленными. Эта находка позволила А. Г. Вологдину впервые в истории изучения археоциат подробно рассмотреть, измерить и описать внутреннее строение этих интересных морских животных. Теперь мы имеем возможность изучать не только известковые скелеты археоциат, но и остатки мягких тканей, сохраняющихся на них.

В 1957 г. автором при изучении образцов коллекции Н. П. Михно из района Газимурского завода (Забайкалье) в шлифе было вскрыто несколько экземпляров археоциат, прижизненно прикрепившихся друг к другу. На кубке *Mikhnocyathus zolaensis* A. Maslov, 1957 прикрепилась несколько экземпляров *Tersia adhaesiva* Vologdin. Хорошая сохранность материала, наличие обызвествленных мягких тканей, последующая детальная расшлифовка позволили установить характер взаимосвязи, существовавшей между этими несколькими особями археоциат.

Первоначально свободно плававшие личинки археоциат, по А. Г. Вологдину<sup>(2)</sup>, расселялись и прикреплялись там, куда были занесены течением. Так же, видимо, расселялись и личинки *Tersia adhaesiva* Vologdin. Когда они прикреплялись к скале, участку дна и т. д., они развивались в самостоятельные кубки, стремившиеся к более или менее правиль-

\* Переименован в *Aiacicyathus demboi*.

ной конической форме, с округлым поперечником (рис. 1—3 а, 6, 9). В шлифах наблюдается некоторая склонность *Tersia adhaesiva* Vologdin к «расползанию» по субстрату, особенно в случаях их прикрепления к кубкам археоциат. В разбираемом случае несколько (до восьми) личинок *Tersia adhaesiva* прикрепилась к кубку *Mikhnocyathus zolaensis* и начали на нем развиваться. В связи со склонностью к «расползанию» по субстрату они заняли, по нашим подсчетам, до 38—40% площади поверхности кубка *Mikhnocyathus zolaensis*. Поры его наружной стенки на этой площади оказались закупоренными и, разумеется, не могли функционировать нормально. Уже одно это должно было привести к значительному угнетению данной особи *Mikhnocyathus zolaensis*. Кроме того, изучение шлифов показало, что в местах, где особи *Tersia adhaesiva* приросли к кубку *M. zolaensis*, наружная стенка последнего получила вторичные изменения. Трубчатые капиллярные сосуды наружной стенки значительно расширены — от нормальных 0,07 мм (<sup>12</sup>) до 0,12—0,14 мм и совершенно утратили свою обычную правильную форму (рис. 1з, 1). Во многих местах они превратились в широкие (до 0,16 мм в поперечнике) зияющие каналы, соединяющие интерсептальные камеры *Mikhnocyathus zolaensis* непосредственно с внутренними полостями *Tersia adhaesiva* (рис. 1з, 3). Мягкая обызвествленная в ископаемом состоянии наружная оболочка, нормально имеющая толщину до 0,5 мм и характерную слоистость, также сильно деформирована. Слоистость тканей расплывчата, трудно различима. Местами мягкие ткани разрушены совершенно, обнажая участки известкового скелета наружной стенки. Для сравнения на рисунке изображен здоровый участок наружной стенки *Mikhnocyathus zolaensis* (рис. 1д) и пораженный участок той же стенки (рис. 1з). Там, где *Tersia adhaesiva* разрастается особенно пышно (рис. 1е), наружная стенка *Mikhnocyathus zolaensis* оказывается наиболее сильно пораженной. Здесь деформации и частичному растворению подвергся даже известковый скелет его наружной стенки (рис. 1з, 2). Все перечисленные нарушения наружной стенки *Mikhnocyathus zolaensis*, характер расположения на ней *Tersia adhaesiva* и наличие полостей, соединяющих эти организмы, убеждают нас в том, что мы имеем дело с паразитическими взаимоотношениями. *Mikhnocyathus zolaensis* на 38—40% обросший *Tersia adhaesiva* с нарушенным функционированием пор наружной стенки, с тяжелыми поражениями собственно наружной стенки, вплоть до растворения ее известкового скелета, не мог не испытывать значительного угнетения со стороны *Tersia adhaesiva*. Поры наружной стенки правильных археоциат служили им для выведения продуктов обмена, а возможно и половых продуктов (?) во внешнюю среду. Так как эти поры (значительно еще расширенные) в данном случае открываются в местах прикрепления *Tersia adhaesiva* непосредственно в ее внутренние полости, естественно предположить, что особи *Tersia adhaesiva* использовали продукты выделения *Mikhnocyathus zolaensis* в качестве пищи.

Рис. 1. а — расположение *Tersia adhaesiva* Vologdin (<sup>2</sup>) на кубке *Mikhnocyathus zolaensis* A. Maslov; (1) продольное сечение; падь р. Зола, Забайкалье; коллекция Н. П. Михно, 1955; образец № 2038 (1); шлиф; 2 ×; б — то же; поперечное сечение; шлиф, 2 ×; в — то же; 4 ×; г — участок поперечного сечения *Mikhnocyathus zolaensis* в месте прикрепления *Tersia adhaesiva*; видна деформация капиллярных сосудов (1), обызвествленных мягких тканей (3), частичное растворение и деформация известкового скелета наружной стенки (2); шлиф; 57 ×; д — не пораженный участок поперечного сечения наружной стенки *Mikhnocyathus zolaensis*; четко виден скелет наружной стенки (1), слоистость мягких тканей (2) и скошенное сечение капиллярного сосуда (3); шлиф; 57 ×; е — самостоятельно развившийся кубок особи *Tersia adhaesiva*; продольное сечение; шлиф; 4 ×; ж — участок продольного сечения пораженной наружной стенки *Mikhnocyathus zolaensis*; видно почти полное растворение и деформация скелета наружной стенки; 57 ×; з — участок продольного сечения той же стенки; видно соединение интерсептальных камер *Mikhnocyathus zolaensis* (1) открытыми каналами (3) с внутренними полостями *Tersia adhaesiva* (2); 15 ×; и — поперечное сечение трех самостоятельных кубков *Tersia adhaesiva*; шлиф; 4 ×



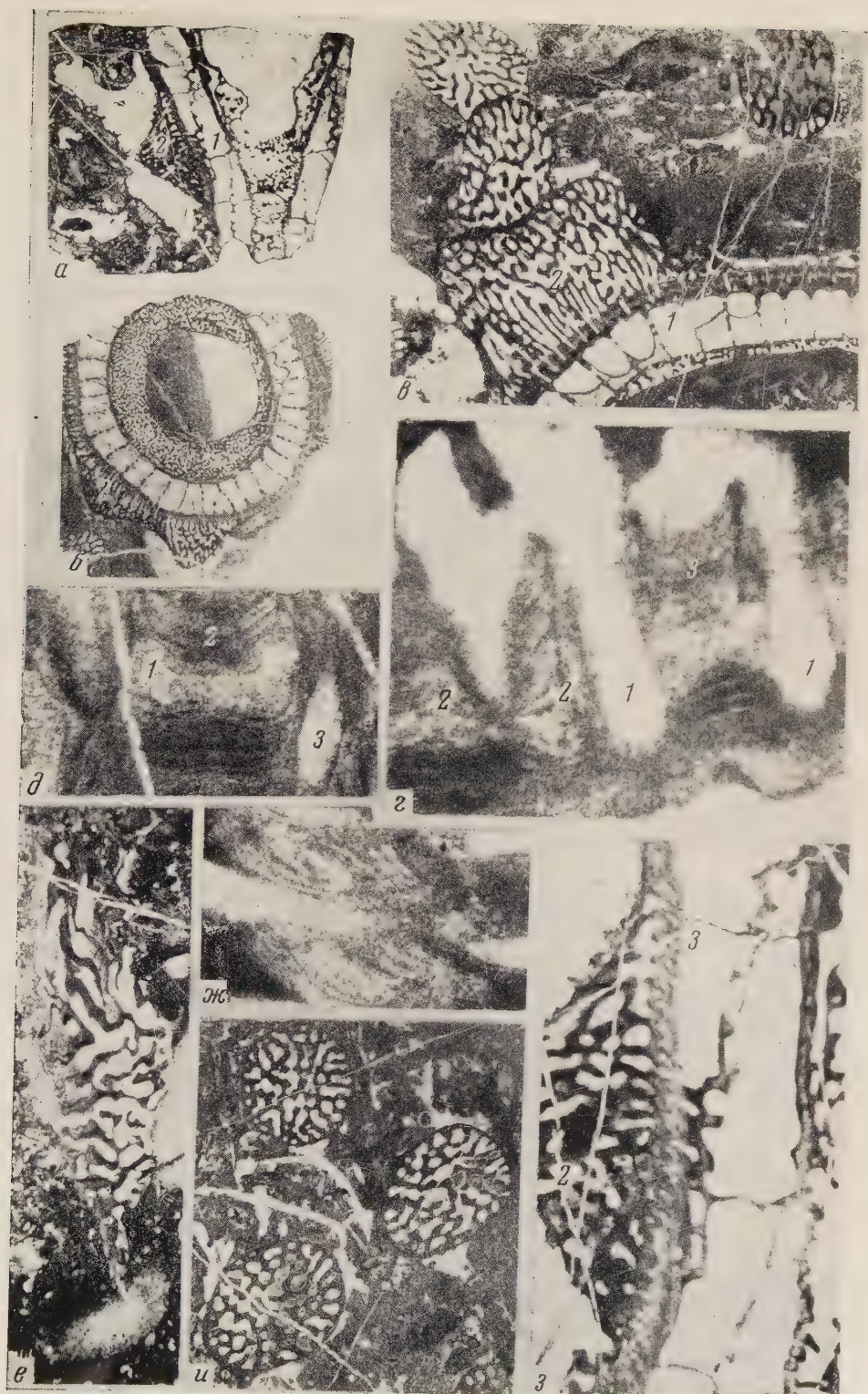


Рис. 1





Наличие самостоятельно развивавшихся особей *Tersia adhaesiva* говорит об их способности и к независимому существованию.

Таким образом, мы имеем случай, когда одно животное избирает (вольнo или невольнo) поверхность тела другого животного своим постоянным местообитанием, частично или полностью питается за его счет и приносит ему более или менее значительный вред.

Из всего вышесказанного можно с уверенностью заключить, что в разбираемом случае особи *Tersia adhaesiva* являлись факультативными эктопаразитами на особях *Mikhnocyathus zolaensis*, а, возможно, также и на других видах археоциат.

Палеонтологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
15 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Вологдин, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1948). <sup>2</sup> А. Г. Вологдин, Археоциаты Сибири, в. 1 (1931). <sup>3</sup> А. Г. Вологдин, ДАН, 114, № 5 (1957). <sup>4</sup> Р. Ф. Геккер, Введение в палеоэкологию, 1957. <sup>5</sup> К. И. Скрябин, Симбиоз и паразитизм в природе, 1923. <sup>6</sup> К. И. Скрябин, Р. В. Шульц, Работа 25 гельминтол. эксп. в Артемовском округе Донбасса, 1926. <sup>7</sup> В. А. Догель, Курс общей паразитологии, 1947. <sup>8</sup> Б. С. Соколов, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1948). <sup>9</sup> Н. Н. Яковлев, ДАН, 12, № 3 (1939). <sup>10</sup> Н. Н. Яковлев, Ежегодн. Русск. палеонтол. общ., 4, 1922—1924. <sup>11</sup> К. К. Келлер, Жизнь моря, 1905. <sup>12</sup> А. Б. Маслов, ДАН, 117, № 2 (1957). <sup>13</sup> I. M. Clarke, N. Y. Stat. Mus. Bull., № 121 (1908)(61 Ann. Rep. Reagents 1, 1907).

В. Н. ШИМАНСКИЙ

## О ПРОТОКОНХЕ БАКТРИТОИДЕЙ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 17 V 1958)

Bactritoidea являются самым небольшим надотрядом наружнораковинных головоногих моллюсков, включающим только один одноименный отряд Bactritida, два надсемейства — Bactritaceae и Parabactritaceae, 4 семейства, 12 родов и около 40 видов. Возникнув в нижнем палеозое, бактриитоидеи просуществовали до перми. Бактриитоидеи представляют значительный теоретический интерес, так как от них произошли столь важные группы, как аммоноидеи и все внутреннераковинные.

Особый интерес представляет изучение самых ранних стадий развития бактриитоидей, так как это позволило бы пролить свет на некоторые неясные моменты филогении внутреннераковинных головоногих. К сожалению, до настоящего времени строение ранних стадий развития бактриитоидей изучено недостаточно.

Первое описание начальной части раковины Bactrites было сделано в 1885 г. Бранко<sup>(3)</sup> по образцу из среднего девона Германии. В работе Шиндевольфа<sup>(6)</sup> вновь приведено изображение этой формы (табл. 3, фиг. 2). По рисунку и указанному увеличению можно рассчитать размеры частей юной раковины. Они оказались следующими: длина всего фрагмента около 1,5 мм, высота протоконха около 0,7 мм, ширина протоконха около 0,5 мм, ширина раковины после протоконха (2-я—8-я камеры) около 0,3 мм.

Шиндевольф относит данный образец к виду Bactrites schlotheimii (Qu). Указано совершенно точно, что экземпляр происходит из низов среднего девона Виссенбаха. С некоторым сомнением Шиндевольф<sup>(6)</sup> относит к этому же виду еще несколько протоконхов (табл. 3, фиг. 3—8), также из низов среднего девона Виссенбаха. Все эти протоконхи довольно сильно отличаются друг от друга и от протоконха, изображенного на фиг. 2. Особенно оригинален протоконх на фиг. 4. Он длинный, узкий, слегка расширяющийся к своему нижнему концу и несколько напоминающий муравьиное яйцо. Высота этих протоконхов несколько менее 1 мм, ширина колеблется от 0,4 до 0,5 мм. Только у одного протоконха сохранилась часть раковины после пережима. Интересно, что на пережиме не показана первая перегородка.

В той же работе Шиндевольф изображает начальные стадии развития Lobobactrites ellipticus (Frech) из низов среднего девона (табл. 3, фиг. 1, 7). На фиг. 1<sup>(6)</sup> изображена раковина, состоящая из протоконха и нескольких фрагментов, не примыкающих друг к другу. Перегородочная линия на рисунке не показана. Протоконх яйцевидный, постепенно сужающийся и переходящий в трубчатую часть раковины без заметного пережима. Высота протоконха около 1,5 мм, ширина около 1 мм. Второй протоконх этого вида (фиг. 7) удлинённый, длина его около 1,3 мм, ширина около 0,6 мм. Как и у B. schlotheimii, ширина протоконха у L. ellipticus значительно больше ширины последующей части раковины. Начальные стадии развития верхнедевонских бактриитоидей были описаны в конце XIX в. Кларком, а в 1938 г. переописаны Миллером<sup>(5)</sup>. В основном они принадлежат к двум видам — Bactrites? aciculum (Hall) и Bactrites gracilior Clarke. Из них первый относим к роду Bactrites условно, второй же сомнения не вызывает.



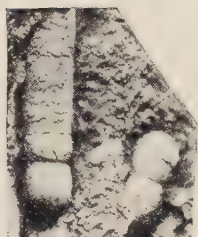


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Фрагменты юных раковин бактритондей в шлифах. Тиман; верхний девон. Увеличено

Рис. 2. *Bactrites* sp. Северная Америка; карбон. 15 ×



Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. *Hemibactrites primus* Shimansky. Н. пермь, артинский ярус. 15 ×

Рис. 4. *Stenobactrites* sp. Ю. Урал; нижний карбон, намяр. 2 ×



Миллер приводит изображения трех юных раковин этого вида (табл. 4, фиг. 7—9). Первая из них — фрагмент длиной около 5 мм, сохранивший раковинный слой. Протоконх небольшой, полусферический, значительно уже последующей части раковины. Высота протоконха около 0,3 мм, ширина его 0,4 мм. Он отделен от остальной раковины отчетливым пережимом. Сразу за протоконхом раковина довольно резко асимметрично вздувается, достигая ширины 0,6 мм. Далее раковина делается более узкой, ширина ее около 0,5 мм. Протоконх гладкий, на расширенной части раковины видна наклонная струйчатость. На следующем рисунке (фиг. 8) изображен фрагмент, состоящий из протоконха и нескольких воздушных камер. Протоконх почти сферический, высотой и шириной по 0,5 мм, отделен от остальной раковины глубоким пережимом. Интересно, что в месте пережима перегородка не указана. Вероятно, подобного рода изображение связано с ошибкой художника, так как трудно представить первую камеру в виде сферического протоконха с воротничком. За протоконхом следуют две очень низкие камеры, затем две более высокие и вновь — низкие. Высота более высоких камер превышает высоту низких в два раза. На последнем рисунке (фиг. 9) изображена раковина юного экземпляра, состоящая из протоконха, двух воздушных камер после протоконха и жилой камеры. Длина всей раковины около 3 мм, из них длина жилой камеры около 1,6 мм. Протоконх почти сферический, его высота и ширина по 0,5 мм. Пережим между протоконхом и остальной частью раковины резкий, но как и на предыдущем рисунке, в месте пережима перегородка не показана. Следует отметить, что в двух последних случаях ширина протоконха несколько менее ширины раковины после пережима. В этой же работе Миллером описан экземпляр юной раковины еще одного верхнедевонского вида *Bactrites warthini* Miller. Фрагмент имеет в длину менее 1 мм. Протоконх вытянутый, овальный, в длину менее 0,2 мм, в ширину около 0,1 мм. Фрагмент сохранил раковинный слой, поэтому перегородочных линий не видно. По внешней форме юная раковина напоминает начальную часть раковины *стилиолины*.

Кроме этих литературных данных, в распоряжении автора настоящей работы имеется фактический материал по девонским, каменноугольным и пермским бактритоидеям, собранный как им лично, так и другими лицами. В первую очередь необходимо остановиться на девонских бактритоидеях, поскольку предыдущими авторами описывались именно девонские формы. Интересен протоконх, полученный из девонских отложений в районе Бай-угана. Он узкий, несколько напоминающий по форме муравьиное яйцо, чем сильно напоминает протоконхи, описанные Шиндевольфом. К сожалению, протоконх очень сильно перекристаллизован, часть же после протоконха не сохранилась. Ф. А. Журавлевой были переданы мне две фотографии шифов из верхнего девона Тимана, заключающие юные раковины бактритоидей (рис. 1). Хотя материал сильно перекристаллизован, внешняя форма раковин хорошо сохранилась. Важно отметить, что у этих представителей протоконх отчетливо яйцевидной формы и значительно шире, чем часть, следующая за протоконхом. Точное определение этих форм невозможно.

Юные раковины бактритоидей с протоконхом из карбона С. Америки, любезно переданные мне для изучения В. Е. Руженцевым, весьма сходны со своим строением с верхнедевонскими (рис. 2). Протоконх полусферический, высотой в 0,3—0,5 мм, отделен от остальной раковины отчетливым пережимом. Ширина протоконха не превышает ширины остальной раковины. Первая камера после протоконха низкая, далее их высота возрастает.

Из нижнепермских отложений Южного Урала в распоряжении автора имеется раковина с протоконхом, принадлежащая *Hemibactrites primus timanskyi*. Как хорошо видно на рис. 3, протоконх отчетливо выражен, полусферической формы, отделен от остальной части раковины отчетливым пережимом. Его высота около 0,5 мм, ширина — около 0,7 мм. Часть раковины после пережима несколько расширена и имеет такую же ширину, как прото-



конх, позднее она сужается. На пережиме расположена первая перегородка. Вторая перегородка к ней приближена, т. е. после пережима возникает низкая камера, следующая камера более высокая. Наиболее интересной является начальная часть раковины *Stenobactrites* sp. из наюрских отложений Ю. Урала (рис. 4). Самой характерной ее особенностью является колпачковидная, а не сферическая или яйцевидная первая камера. Почти у самой вершины первой камеры, будучи несколько смещено на одну из сторон, видимо вентральную, расположено отчетливое углубление. Очевидно это образование соответствует так называемому рубчику, описывавшемуся разными авторами у наутилоидей в качестве следа от отпавшего протоконха.

В действительности, очевидно, никакого отверстия на месте рубчика не было. Если бы камера, несущая на вершине рубчик, была не первой, а второй, то указанное отверстие являлось бы отверстием в перегородке, через которое проходил сифон из протоконха во вторую камеру. По мнению одних авторов, сифон начинался в особом карманообразном впячивании первой перегородки, по мнению других — он начинался в собственно протоконхе, первая же перегородка имела не карманообразное впячивание, а обычные сифонные дудки. Очевидно, что как в первом, так и во втором случае при обламывании протоконха на первой перегородке должен был возникнуть бугорок, соответствующий ее «кармашку», или сифонным дудкам. В действительности, как это прекрасно видно на приводимом рисунке, имеется не бугорок, а отчетливая ямка с ровными, вдавленными краями. По-видимому, мы имеем дело действительно с первой камерой, в месте же, соответствующем «рубчику», сифон прикреплялся к внутренней стенке раковины. Через вершину первой камеры в дорсо-вентральной плоскости проходит неглубокая бороздка, по-видимому являющаяся следом прикрепления мягкого тела к внутренней поверхности раковины. Подобные рельефные элементы известны у некоторых прямых наутилоидей, у бактритоидей они были неизвестны.

Начальная часть раковины, как хорошо видно на рисунке, гладкая колпачковидная, отделяется от остальной раковины легким пережимом. Возможно, что эта часть соответствует первой камере (т. е. протоконху), хотя высказать это не удалось. Затем следует очень узкая зона с отчетливо выраженной струйчатостью, далее возникает скульптура из отчетливых ребер. Резко отличается описываемая раковинка и своими размерами. Как выше было показано, юные раковины бактритоидей отличаются своими почти микроскопическими размерами. Юная раковина *Stenobactrites* довольно крупная, как видно из приводимых ниже измерений: длина фрагмента 16 мм, ширина фрагмента в верхней части 10,5 мм, высота начальной (гладкой) части раковины 2,5 мм, ширина гладкой части раковины в ее верхнем конце около 4 мм.

По-видимому, большие размеры раковины объясняются крупными размерами взрослых особей. *Stenobactrites* является самым крупным из всех известных пока бактритоидей. (Из пермских отложений Ю. Урала известны представители, диаметр раковины которых достигал почти 3 см.)

На основании всего вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Первая камера бактритоидей бывает полусферической, яйцевидной, колпачковидной и отделена от остальной раковины более или менее отчетливым пережимом.

2. Полусферическая и яйцевидная первые камеры могут превосходить по ширине вторую камеру или быть уже ее. Колпачковидная первая камера уже остальной раковины.

3. Бактритоидеи разных видов, родов и семейств имеют первую камеру различного строения.

4. Как правило, за протоконхом следуют одна или две низкие камеры, и только у последующих камер высота возрастает. Вероятно, из яйцевых оболочек выходила особь, обладающая раковиной, состоящей из одной (протоконх) или двух воздушных и жилой камер.

Интересно сравнить строение первых камер бактритоидей с первыми камерами аммоноидей, поскольку вторые произошли от первых. У наиболее древних аммоноидей протоконх яйцевидный, напоминающий по форме протоконх *Lobobactrites*, у более поздних он делается почти сферическим, а еще позже форма протоконха становится разнообразной: шарообразной, веретеновидной и т. д. Имеются указания, что у представителей разных семейств форма протоконха различная <sup>(1)</sup>. Различны и размеры протоконха аммоноидей. Наиболее крупные протоконхи с диаметром около 1 мм принадлежат более древним аммоноидеям, у более молодых форм диаметр протоконха может уменьшаться до 0,3 мм <sup>(2)</sup>, хотя известны нижнемеловые аммоноидеи с диаметром протоконха около 0,6 мм <sup>(1)</sup>.

Таким образом, сравнение протоконхов бактритоидей и аммоноидей показывает, что у наиболее древних форм они сходны по форме и размерам, у более поздних довольно различны. Как в надотряде бактритоидей, так и в надотряде аммоноидей имеется тенденция к уменьшению размеров протоконха у более поздних форм. По-видимому, у аммоноидей, как и у бактритоидей, форма и размер протоконха имеют систематическое значение.

Не менее интересные данные, вероятно, можно получить из сравнительного изучения протоконхов белемноидей. В распоряжении пишущего эти строки было некоторое количество белемноидей разных родов с фрагмонтами, сохранившими начальную часть. У просмотренных представителей, принадлежащих к родам *Cylindroteuthis*, *Pachyteuthis*, *Hibolites*, протоконх почти сферический, отделен от остальной части фрагмонта очень глубоким широким пережимом. Высота протоконха около 0,5 мм, ширина 0,4—0,6 мм. У представителей рода *Belemnitella* протоконх полусферический, примерно такого же размера, пережим между протоконхом и остальной частью фрагмонта менее широкий. Наконец, на двух экземплярах *Duvalia*, имевшихся в моем распоряжении, пережим между начальной камерой фрагмонта и второй камерой почти отсутствует. Безусловно, небольшое количество просмотренных образцов не дает возможности делать определенные выводы, но сопоставляя имеющийся материал с некоторыми литературными данными <sup>(4)</sup>, можно предположить, что и у белемноидей, принадлежащих к разным систематическим единицам, форма протоконха может быть различной. Необходимо дальнейшее, возможно более детальное изучение ранних стадий развития различных ископаемых головоногих, так как это может позволить уточнить родственные связи отдельных групп.

Палеонтологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
14 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. Михайлова, Семейства Parahoplitidae Spath и Deshayesitidae Stoyanow из нижнемеловых отложений Северного Кавказа, Автореферат диссертации, МГУ, 1956.  
<sup>2</sup> В. Е. Руженцев, В. Н. Шиманский, Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, 50 (1954).  
<sup>3</sup> W. Branson, Zs. d. Deutsch. geol. Gesellschaft, 37 (1885). <sup>4</sup> H. Makowski, Palaeontologia Polonica, 4 (1952). <sup>5</sup> A. K. Miller, Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 14 (1938). <sup>6</sup> O. H. Schindewolf, Abh. Preuß. geol. Landesanst., N. F., H. 148 (1933).

А. И. БРАУДЕ

## О ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ КРОВЕНОСНОГО И ЛИМФАТИЧЕСКОГО РУСЕЛ В ЛИМФАТИЧЕСКИХ УЗЛАХ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 21 V 1958)

Вопрос о функциональных особенностях кровеносных сосудов лимфатических узлов и о соотношениях в них кровеносного русла и путей оттока лимфы представляет существенный теоретический и практический интерес. Знание указанных обстоятельств важно для выяснения широкого круга вопросов: о путях метастазирования клеток злокачественных опухолей из лимфатических узлов, распространения инфекции, возможности непосредственного проникновения в лимфатические узлы из крови различных ее ингредиентов в норме и патологии, всасывания в кровь составных частей лимфы и др. Данные литературы по упомянутым вопросам крайне немногочисленны и противоречивы.

По Шульце (<sup>10</sup>), посткапиллярные вены непосредственно сообщаются в лимфатических узлах с синусами их коркового вещества. Через эти коммуникации частицы туши проникают при суправитальной инъекции в синусы. Между тем подобного проникновения суспензий при их прижизненном введении в кровь не наблюдается, о чем свидетельствует большое число весьма тщательно проведенных исследований ретикуло-эндотелиальной системы, обобщенных Н. Н. Аничковым (<sup>1</sup>).

Совершенно недостаточно освещен вопрос о наличии и диапазоне обмена в узлах между кровью и лимфой в норме и патологии. И. Русняком (<sup>6</sup>), Д. А. Ждановым (<sup>3</sup>), а также нами (<sup>2</sup>), приведены соображения о вероятном всасывании в лимфатических узлах части жидкости в норме из лимфы в кровь. Остается невыясненным, сохраняет ли этот механизм значение при затруднении лимфооттока от лимфатических узлов, или в этих условиях возникают прямые сообщения между лимфатическим и кровеносным руслом в виде лимфо-венозных анастомозов, как это предполагает Лубатьер (<sup>8</sup>). Однако доказательств в пользу высказанного мнения им не представлено, а гистологическое исследование произведено не было.

В I серии наблюдений нами на серийных срезах исследованы различные (преимущественно подмышечные, загрудинные и паховые) лимфатические узлы 12 крыс, 7 кошек и 5 собак. Помимо обычных окрасок широко применялась ПАС-реакция, особенно четко выявляющая базальные мембраны.

При исследовании большого числа препаратов мы ни в одном случае не смогли подтвердить данных Шульце (<sup>10</sup>), хотя, разумеется очень часто видели обрывающиеся концы мелких кровеносных сосудов, пересеченных при изготовлении срезов. Однако продолжения таких сосудов выявлялись на следующем срезе. В более толстых срезах (до 50 м) при фокусировке разных уровней хорошо прослеживались переходы более мелких кровеносных сосудов в более крупные.

В дополнение к этим наблюдениям изучены лимфатические узлы белых крыс, которым за 5—10 мин. до умерщвления внутривенно вводилась тушь. Ее проникновения в ткань узлов не происходило, и окрашенные частицы имелись только в просвете кровеносных сосудов узлов; это облегчало выявление сосудов на срезах.

Итак, прямых коммуникаций, по которым частицы взвесей могут проникать из крови в лимфатические узлы, не обнаружено.



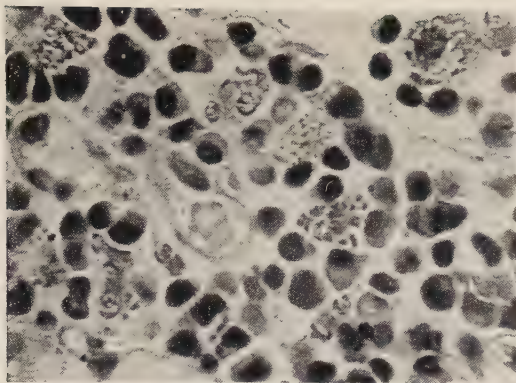


Рис. 1. Накопление в парааортальном лимфатическом узле молодой крысы частиц торотраста через 24 часа после его внутривенного введения и прекращения лимфооттока по приносящим лимфатическим сосудам указанного узла. 980X

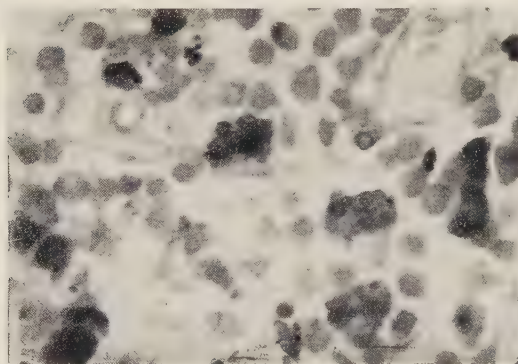


Рис. 2. Обилие ПАС-положительного вещества в макрофагах парааортального лимфатического узла через 24 часа после внутривенного введения торотраста. 980 X

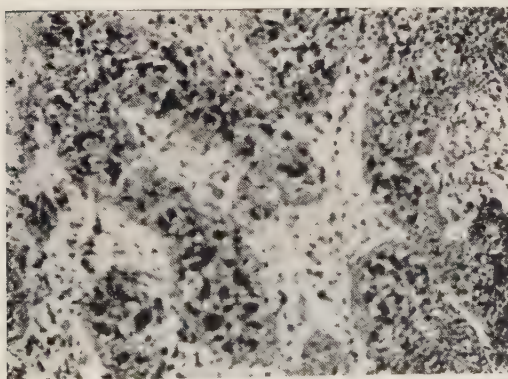


Рис. 3. Преимущественное расположение макрофагов, содержащих ПАС-положительное вещество, в медullных шнурах того же лимфатического узла. 120 X



Во II серии наблюдений исследована возможность проникновения из крови в ткань лимфатических узлов коллоидального торотраста, который хорошо накапливается клетками и частицы которого имеют стандартные размеры в 100—250 Å (<sup>7</sup>). Чтобы исключить вторичное поступление торотраста в лимфатические узлы из тканей по приносящим лимфатическим сосудам, последние тщательно перевязывались или пережигались под контролем стереомикроскопа. Особенно удобным объектом для таких операций оказались у крыс парааортальные лимфатические узлы, приносящие сосуды которых прослеживаются на достаточном протяжении; наносились строго локальные повреждения, не травмирующие соседние кровеносные сосуды, нервы и мышцы.

Для полного выявления лимфатических сосудов их перед перевязкой или пережиганием заполняли путем интерстициальной инъекции в мягкие ткани задней конечности 0,2% раствором трипанового синего. В каждую конечность инъецировалось всего около 0,1 см<sup>3</sup> красителя. Это количество достаточно для четкого выявления лимфатического русла, и вместе с тем оно не приводит в дальнейшем к сколько-нибудь значительному накоплению трипанового синего в ретикулярной строме лимфатических узлов. Опыты поставлены на 18 крысах; из них 6 имели вес 80—100 г, 6 170—200 г, 6 320—380 г. Торотраст вводился из расчета 3 мл на 1 кг веса.

Через 24 часа после операции, перед умерщвлением мы производили повторную интерстициальную инъекцию, обычно применяя на этот раз тушь. Лимфатические узлы исследовались только в том случае, если тушь их совершенно не прокрасила, т. е. если ее поступление в узлы по приносящим лимфатическим сосудам было полностью исключено. Вместе с тем, через 24 часа торотраст в крови не остается (<sup>7</sup>); таким образом, можно быть уверенным, что весь торотраст, видимый в лимфатических узлах, действительно проник сюда ранее.

Во всех опытах торотраст легко проникал у молодых крыс и крыс среднего возраста (веса) из кровеносных сосудов в ткань лимфатических узлов, интенсивно накапливаясь в их ретикулярной строме (рис. 1). При этом торотраст откладывался в виде точечных гранул или тонких цепочек, окаймляющих вакуоли. И гранулы, и цепочки четко контрастировали и легко познавались по их характерному металлическому отблеску. Сочетание обычных методов окрашивания с ПАС-реакцией показало, что в вакуолях и между гранулами торотраста постоянно содержится много ПАС-положительного вещества. Его обильное отложение закономерно сочеталось с накоплением в клетках торотраста. В клетках, лишенных последнего, ПАС-положительное вещество в сколько-нибудь значительном количестве не обнаруживалось, что хорошо согласуется с наблюдениями М. П. Покровской (<sup>5</sup>) о резком обогащении фагоцитирующих элементов полисахаридами. Несмотря на то, что отложение в них ПАС-положительного вещества представлено на рис. 2. Наиболее интенсивное накопление торотраста и ПАС-положительного вещества постоянно наблюдалось в мягкотных шнурах (рис. 3). В синусах и в фолликулах оно было значительно меньшим. Это свидетельствует об эффективности операции, поскольку в противном случае, т. е. при поступлении торотраста в узлы по лимфатическим сосудам, большее накопление происходило бы в синусах.

У старых крыс при выключении циркуляции по приводящим лимфатическим сосудам торотраст в лимфатические узлы не проникал. Очевидно, это обусловлено возрастными изменениями свойств сосудистой стенки, поскольку способность к накоплению у старых крыс сохраняется.

В трех контрольных наблюдениях молодым крысам внутривенно вводилась тушь после перевязки (пережигания) приносящих лимфатических сосудов парааортальных лимфатических узлов. В отличие от предыдущих опытов, через 24 часа туши в узлах не обнаружено, что хорошо согласуется с данными исследователей ретикуло-эндотелиальной системы.

В III серии наблюдений изучена возможность появления в лимфатиче-



ских узлах лимфо-венозных анастомозов при затруднении лимфооттока при выносящим лимфатическим сосудам. Опыты поставлены на крысах весом от 80 до 200 г. Путем интерстициальной инъекции трипанового синего как и в опытах II серии, выявляли приносящие и выносящие сосуды парааортальных лимфатических узлов. Затем выносящие сосуды перевязывали или пережигали. Использованы 12 крыс, у которых повторная инъекция, произведенная в конце операции, не выявила функционирующих отводящих лимфатических сосудов. Продолжительность опытов составляла 7—9 суток. После забоя производилась интерстициальная инъекция туши. Лимфатические узлы исследовались на серийных срезах.

Не касаясь совокупности выявленных изменений, укажем лишь, что ни в одном срезе не имелось достаточно надежных признаков реального наличия лимфо-венозных анастомозов. Морфологически лимфатическое кровеносное русло оставались обособленными.

Полученные данные заставляют весьма критически относиться к утверждениям о существовании или появлении в лимфатических узлах прямых морфологически выявляемых лимфо-венозных сообщений. Весьма вероятно, что данные Шульце обусловлены несовершенством методики суправитальной трансфузии кровеносного русла взвесью.

Вместе с тем, внутривенно введенный торотраст с относительно крупными размерами частиц проникает из крови в лимфатические узлы. Таким образом, кровеносные сосуды последних, по-видимому, обладают повышенной проницаемостью, что должно способствовать осуществлению усиленного обмена между кровью и лимфой. В этом отношении показательно, что размеры частиц торотраста ( $100\text{--}250\text{ \AA}$ ) несколько превышают размеры молекул ряда белков плазмы крови (размеры молекул альбумина плазмы достигают  $150 \times 38\text{ \AA}$ , молекул  $\beta_1$ -глобулина  $190 \times 37\text{ \AA}$ ,  $\gamma$ -глобулины  $235 \times 44\text{ \AA}$  <sup>(9)</sup>, гемоглобина  $65 \times 55 \pm 55\text{ \AA}$ , молекула  $\beta$ -липопротеина имеет диаметр в  $185\text{ \AA}$  <sup>(4)</sup>). Разумеется, что проникновение того или иного вещества через стенку сосудов обусловлено рядом причин, а не только размерами его частиц. Однако имеется достаточно примеров соответствия проникновения ингредиентов плазмы крови, спинномозговой жидкости и жидкости серозных полостей с одной стороны и различных индикаторных веществ с другой (гемато-энцефалический барьер, диафрагма, преимущественно участвующая в резорбции из брюшной полости и др.).

Поэтому не исключено, что белки, молекулы которых не превышают по размеру частиц торотраста, могут вести себя аналогично последнему, т. е. тоже проникать из крови в лимфатические узлы.

К этому следует добавить, что результаты опытов с торотрастом не позволяют судить о максимальных размерах частиц, способных проникать через стенку кровеносных сосудов. Проницаемость же последней резко возрастает при ряде патологических состояний.

Учитывая изложенное, мы полагаем, что в решении перечисленных в начале статьи вопросов следует исходить из функциональных особенностей взаимоотношений кровеносного и лимфатического русел в лимфатических узлах. Наличие морфологически выявляемой связи нашим данными не подтверждено.

Центральный институт  
усовершенствования врачей

Поступило  
19 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Аничков, Учение о ретикуло-эндотелиальной системе, 1930. <sup>2</sup> А. И. Брауде, ДАН, 113, № 6, 1354 (1957). <sup>3</sup> Д. А. Жданов, Общая анатомия и физиология лимфатической системы, 1952. <sup>4</sup> В. Н. Орехович, Большая мед. энциклопедия, 3, 1957, стр. 637. <sup>5</sup> М. П. Покровская, Тез. докл. 13 съезда микробиологов, эпидемиологов, инфекционистов, 1956, стр. 48. <sup>6</sup> И. Русняк, Клин. мед., 32, 1, 23 (1954). <sup>7</sup> W. T. Kabish, Anat. Rec., 128, № 3, 447 (1957). <sup>8</sup> A. Lubatière, C. R. Soc. Biol., 149, № 7—8, 786 (1955). <sup>9</sup> J. L. Oncley, Scatchard, A. Brown, J. Phys. Chem., 51, 184 (1947). <sup>10</sup> W. Schulze, Zs. Anat., 76, 421 (1925).

С. Г. КУЛЬКИН

## О МЕЖНЕЙРОНАЛЬНЫХ СВЯЗЯХ В ГАНГЛИЯХ МОЧЕВОГО ПУЗЫРЯ ЧЕЛОВЕКА В ПЕРИОД ЭМБРИОГЕНЕЗА

(Представлено академиком Л. А. Орбели 24 V 1958)

В литературе не имеется сведений о межнейрональных связях в интрамуральных ганглиях мочевого пузыря человека.

При изучении эмбриогенеза нервного аппарата указанного органа мы выявили методами Бильшовского — Грос и Кампоса морфологические картины, которые показывают, что уже в период эмбриональной жизни первые клетки интрамуральных ганглиев вступают в синаптические связи друг с другом.

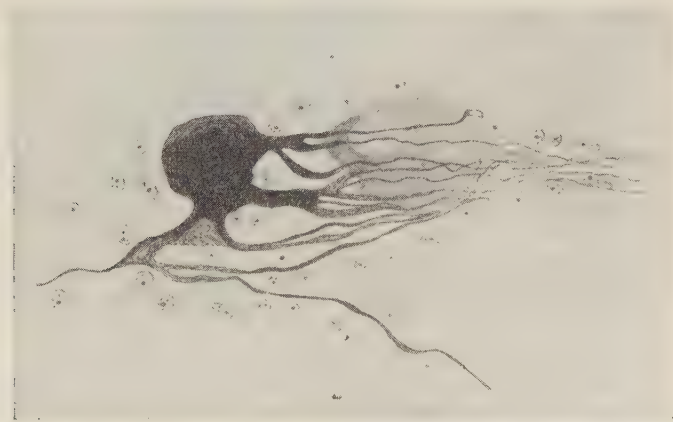


Рис. 1. Межнейрональная связь в ганглии межмышечного сплетения мочевого пузыря. Плод 220 мм длины. Кампос. Цейсс, об. 60 имм., ок. 15 ×

Впервые отчетливо выраженные межнейрональные связи были обнаружены нами у плодов 220 мм длины. На рис. 1 видно, как верхний отросток сильно импрегнированной нервной клетки подходит к расположенному рядом нейрону и оканчивается на его поверхности концевым прибором в форме нейрофибрилярного колечка.

В других случаях межнейрональная связь осуществляется сразу несколькими отростками одного и того же нейрона. Отростки оплетают тело соседней нервной клетки, образуя под ее капсулой своеобразную «корзинку» (рис. 2).

Межнейрональные связи были нами обнаружены между нейронами типа Догеля и аполярными нервными клетками, клетками I типа Догеля, нейронами III типа Догеля и аполярными нервными клетками и, наконец, между клетками II и I типа Догеля.

В поздние периоды эмбриогенеза (плоды 310, 320 и 330 мм длины) и у новорожденных в ганглиях мочевого пузыря количество нейронов, вступающих в синаптическую связь друг с другом, увеличивается, причем периекстрацеллюлярные аппараты, при помощи которых осуществляется эта связь, имеют вид пуговок, петелек и колечек. На этой же стадии хорошо выявляется плазматическая часть синапса — перифибриллярное вещество, приобретающее при импрегнации солями серебра различную окраску: от светло-желтой до интенсивно черной.

Перифибриллярное вещество может располагаться на поверхности нейрона, вплетаясь в нейроплазму нервной клетки или глубоко вдаваться в нее, но в том и другом случае всегда хорошо заметна граница между этими компонентами.

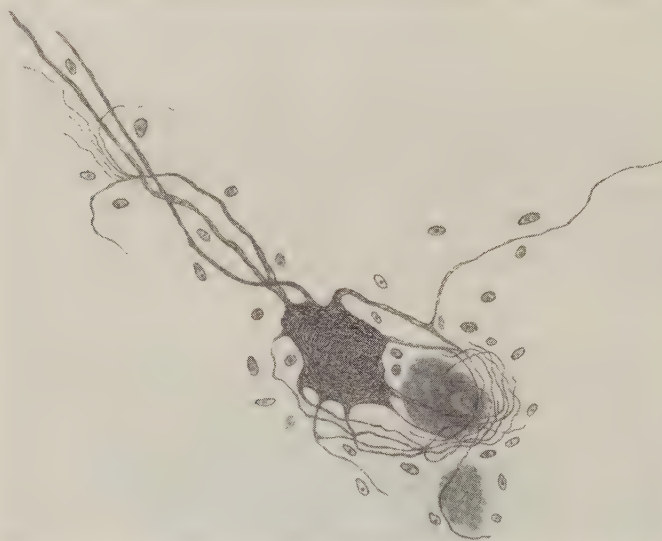


Рис. 2. Межнейрональная связь в ганглии межмышечного сплетения. Тело мочевого пузыря. Плод 320 мм длины. Кампос. Цейсс, об. 60 имм., ок. 7 ×

Рис. 3 и 4 демонстрируют обе эти возможности. На первом из них видно, как от отростка клетки II типа Догеля отходит тонкая веточка, направляющаяся к соседнему аполярному нейрону и оканчивающаяся на его слабоимпрегнированном теле периекстрацеллюлярным аппаратом в виде колечка, окруженного светлым венчиком перифибриллярного вещества.

Один из других отростков чувствительной клетки образует кустиковое рецепторное окончание в гладких мышцах и соединительной ткани мочевого пузыря.

Иное отношение перифибриллярного вещества к нейроплазме нейрона показано на рис. 4. Крупная, сильно импрегнированная клетка II типа Догеля, располагающаяся в ганглии межмышечного сплетения мочевого пузыря, отдает один из своих отростков к клетке I типа Догеля. От отростка отходит тонкая нервная веточка, проникающая под капсулу моторного нейрона и оканчивающаяся на его поверхности миниатюрным колечком. Колечко окружено перифибриллярным веществом, образующим вдавление в нейроплазму нервной клетки.

На основании наших данных можно утверждать, что в фетальный и ранний постнатальный период в мочевом пузыре человека имеются клетки I и II типа Догеля. Они могут вступать в синаптическую межнейрональную связь и создавать морфологический субстрат местной рефлекторной дуги.





Рис. 3. Межнейрональная связь в ганглии межмышечного сплетения. Треугольник мочевого пузыря. Новорожденный. Кампос. Цейсс, об. 60 имм., ок. 10 ×



Рис. 4. Межнейрональная связь в ганглии межмышечного сплетения. Тело мочевого пузыря. Плод 330 мм длины. Кампос. Цейсс, об. 90 имм., ок. 7 ×

Приведенные морфологические факты подтверждают мысль И. П. Павлова (1) о существовании рефлекторных дуг, составленных из вегетативных интрамуральных нейронов, и помогут в некоторой мере объяснить физиологические процессы, наблюдавшиеся некоторыми исследователями в эксперименте и клинике (2-6).

Сталинградский государственный  
медицинский институт

Поступило  
20 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. П. Павлов, Полн. собр. соч., Изд. АН СССР, 5, 1952. <sup>2</sup> H. D e n n i g Physiologie und Klinik, Berlin, 1926. <sup>3</sup> Е. О. Ш у л ь м а н, Мед. журн., 6, № 2, 435 (1936). <sup>4</sup> М. В. С е р г и е в с к и й, Тр. Куйбышевск. мед инст., 4, 273 (1951). <sup>5</sup> М. В. С е р г и е в с к и й, Тез. докл. совещ. по проблеме межнейрон. связей, Л., 1955, стр. 6. <sup>6</sup> И. А. Б у л ы г и н, В кн. Проблемы физиологии центральной нервной системы, Изд. АН СССР 1957, стр. 92.

Член-корреспондент АН СССР Н. П. ДУБИНИН

## КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ДОЗОЙ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ И ИХ ОПАСНОСТЬЮ ДЛЯ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ ЧЕЛОВЕКА

Среди биологических последствий радиации только генетические эффекты, т. е. мутации в половых и в соматических клетках, возникают, не имея пороговой дозы. Это означает, что любая доза, как бы мала она ни была, способна вызвать генетические изменения, численность которых находится в прямой зависимости от дозы радиации. Поэтому проблема хронического действия малых доз в настоящее время является одной из главных среди задач радиационной генетики человека. Мутации, возникающие в половых клетках облученных родителей, проявятся лишь в будущих поколениях человечества. Что касается генетических последствий, вызываемых соматическими мутациями, ведущими к появлению злокачественных опухолей и раковых новообразований, то они будут поражать как нынешнее, так и будущие поколения людей.

Обращаясь к оценке опасного влияния радиации на наследственность, необходимо ясно иметь в виду, что угроза повреждений наследственности ионизирующими излучениями может принять реальную форму только в случае общего неконтролируемого повышения фона радиации на Земле. Только в этом случае действию радиации могут быть подвергнуты массы человечества. В настоящее время единственным фактором, ведущим к неконтролируемому подъему фона радиации на Земле, служат испытательные взрывы водородных бомб.

Для количественной оценки опасности эффекта радиации на наследственность человека в настоящее время используются данные по радиационной генетике мышей, полученные в опытах Рассел (1). По этим данным частота мутаций на ген, при действии энергии дозой в один рентген, составляет  $2-3 \times 10^{-7}$ . Этот коэффициент радиационной мутабельности кладется в основу всех расчетов по опасности радиации для наследственности человека, так как считается, что радиационная мутабельность мыши аналогична таковой у человека.

Однако новые данные по радиационной цитогенетике обезьян (Масаса (Mascasa), полученные Г. Г. Тиняковым и М. А. Арсеньевой, дают основания для известного пересмотра этого вопроса.

В опытах Г. Г. Тинякова и М. А. Арсеньевой (2) было показано, что частота хромосомных перестроек в зародышевых клетках обезьян при действии дозой в 400 г значительно выше того, что получено при облучении аналогичных клеток мышей. На 11 день после облучения у обезьян число перестроенных хромосомных перестройками, составляло 28,66%, а у мышей 11,12%. Спустя срок, примерно равный  $\frac{1}{8}$  продолжительности жизни каждого из видов, т. е. для обезьян 2 года и для мышей 40—60 дней, у первых хромосомные перестройки сохранились в 5,85% ядер, а у вторых в 2,52% ядер. Это показывает, что частота цитогенетических изменений при действии одной и той же дозой энергии у обезьян составляет величину, примерно в два раза большую по сравнению с мышами. Таким образом,



для обезьян и, возможно, для человека, генетическая радиочувствительность в два раза выше по сравнению с ныне общепринятой. Это позволяет считать, что в данном случае частота мутаций на ген при действии радиации дозой в один рентген составляет  $5 \cdot 10^{-7}$ .

Конечно, и этот коэффициент радиационной мутабельности, предлагаемый в настоящей работе для оценки генетической радиочувствительности у человека, не может иметь окончательного характера. Для дальнейшего приближения к истинной характеристике этого коэффициента необходимо проведение обширных опытов по генетике облученных обезьян и сбор прямых и косвенных данных по действию радиации на наследственность человека. Однако на современном этапе наших значений, переход от данных, ранее полученных на мышах, к материалам по радиационной цитогенетике обезьян, представляет несомненное значение.

Для того чтобы оценить, в каком количестве наследственных заболеваний среди человеческого населения может выразиться эффект той или другой дозы радиации, необходимо знать соотношение радиационной и естественной мутабельности у человека. В последнее время появился ряд сводок по частотам естественных мутаций, вызывающих у человека определенные наследственные заболевания (<sup>3,4</sup>). Точность оценки мутабельности генов у человека невелика. Наиболее обоснованные данные получены по доминантным мутациям, вызывающим клинически хорошо диагностируемые наследственные заболевания, такие как ретинобластома, появляющаяся с частотой  $4 \cdot 10^{-6}$ , туберозный склероз с частотой  $5 \cdot 10^{-6}$ , микрофтальмия с частотой  $5 \cdot 10^{-6}$  и другие. В отношении оценки средней естественной мутабельности у человека на ген имеются разные мнения. Большинство авторов полагает (<sup>5</sup>), что в основном средняя мутабельность отдельных генов колеблется в пределах  $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ . Оценивая опубликованные данные, следует иметь в виду некоторую тенденцию к завышению частот мутирования, так как установлено, что в ряде случаев сходные формы болезни могут вызываться независимо действием аналогичных генов. Учитывая это, в качестве средней частоты естественных мутаций на ген можно принять величину, равную не  $1 \cdot 10^{-5}$ , а среднюю между  $1 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-6}$ , т. е.  $5 \cdot 10^{-6}$ .

Сравнивая частоту мутаций на ген, индуцированных ионизирующими излучениями дозой в 1 г, равную  $5 \cdot 10^{-7}$  и частоту естественного мутирования, равную  $5 \cdot 10^{-6}$ , мы видим, что доза энергии в 1 г вызывает одну десятую часть естественного мутирования. Этот расчет приводит к выводу, что дозой, удваивающей естественный темп мутирования у человека, является количество энергии, равное 10 г.

Этот вывод имеет важное значение для радиационной генетики человека. До сих пор удваивающая доза считалась лежащей в границах между 30—80 г (<sup>6,7</sup>). Впервые применив ряд методов расчета, которые однако еще не включали соображений, изложенных в настоящей статье, значение дозы в 10 г, как дозы удваивающей естественный темп мутаций у человека, было обосновано автором в 1957 г. (<sup>8</sup>).

В настоящее время по предложению советской делегации, доза в 10 г как количество энергии, удваивающей частоту естественного мутационного процесса у человека, принята в качестве возможной Научным комитетом ООН по атомной радиации.

Оценка степени повышения фона радиации на Земле в настоящем и в будущем в результате выпадения радиоактивных осадков от уже имевшихся взрывов атомных и водородных бомб и от продолжения испытаний не имеет единодушного характера. Возможное максимальное повышение радиации на Земле вследствие испытаний, если они будут продолжаться на уровне 1953—1955 гг., принимается равным от 0,1 г до 1 г (<sup>6,7</sup>).

Показано (<sup>6-8</sup>), что естественный мутационный процесс приводит к появлению в каждом поколении около 4% детей, пораженных тяжелыми наследственными заболеваниями. В случае, если фон радиации устойчиво повысится на величину, равную 0,1 г, то среди населения Земли в  $2,5 \cdot 10^8$

человек в каждом будущем поколении 1 000 000 людей дополнительно будут поражаться наследственными болезнями. Если фон радиации повысится на 1 г, дополнительное количество наследственных заболеваний охватит в каждом будущем поколении 10 000 000 человек. К этому необходимо еще добавить несколько миллионов случаев заболеваний разными формами лейкемии и рака.

Указывая на эту опасность для наследственности человека, необходимо отметить, что она может реализоваться только в случае неконтролируемого повышения радиации в среде, такого как последствия, наступающие в результате взрывов атомных и водородных бомб. Во всех других случаях, т. е. при мирном использовании атомной энергии, защита от радиации и разумный контроль над действием источников ионизирующих излучений могут обеспечить безопасность для наследственности человека.

Поступило  
25 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. L. Russel, Radiation Biology, N. Y., 1954. <sup>2</sup> Г. Г. Тиняков, М. А. Арсеньева, Тр. 2-й Женевской конфер. по мирному использованию атомной энергии, 1958 (в печати). <sup>3</sup> H. N a c t s h e i m, Eugenics Quart., 2, 9 (1955). <sup>4</sup> L. S. Penrose, The Hazards to Man of Nuclear and Allied Radiations, London, 1956. <sup>5</sup> H. F i r t z - N i g g l i, Fortschr. Geb. Röntgenstr., 87, 4 (1957). <sup>6</sup> I. V. Neel, W. I. Shull, Human Heredity, Chicago, 1954. <sup>7</sup> The Biological Effects of Atomic Radiation, Nat. Acad. Sci., 1956. <sup>8</sup> Н. П. Д у б и н и н, Изв. АН СССР, сер. биол., № 6 (1957).

В. С. КИРПИЧНИКОВ

# СТЕПЕНЬ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ПОПУЛЯЦИЙ САЗАНА И ГИБРИДОВ САЗАНА С КАРПОМ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 24 V 1958)

Для подавляющего большинства рыб характерна постоянная изменчивость многих морфологических признаков, имеющих диагностическое значение. К ним относятся, в первую очередь, так называемые меристические (счетные) признаки — число лучей в плавниках, число чешуй вдоль боковой линии, число позвонков, число жаберных тычинок и некоторые другие. Варьирование по каждому из этих признаков в пределах популяции обычно подчиняется закону нормального распределения. Такая вариация типична, в частности, для сазана (*Syrpinus aspiro* L.), заселяющего многие пресноводные водоемы Европы и Азии<sup>(1)</sup>.

Вариация по счетным признакам у бельдюги живородящей (*Zoarces viviparus* L.) и у сегов (*Coregonus*) оказалась в значительной степени наследственной и по своей природе, очевидно, полигенной<sup>(2-4)</sup>. В то же время почти все изученные признаки зависят в своем выражении и от условий среды, в частности от температуры воды в период эмбрионального развития. Опыты с *Zoarces*, *Salmo* и *Fundulus*<sup>(2, 5)</sup> позволили точно установить такую зависимость для числа позвонков. Таким образом в основе нормального варьирования счетных признаков лежит и генотипическая, и паратипическая изменчивость.

В полной мере это относится и к изученному нами сазану. Вопрос о причинах возникновения и сохранения такого рода естественной изменчивости остается открытым.

В качестве примера приведем некоторые данные по изменчивости и наследованию одного из важнейших систематических признаков сазана — числа мягких лучей в спинном плавнике. Эти данные собраны нами на протяжении ряда лет в ходе работы по созданию северной гибридной породы

Таблица 1

Наследование числа мягких лучей в спинном плавнике в парных скрещиваниях

Породная группа (по потомству)	Число лучей у родителей		Число лучей										n
			14	15	16	17	18	19	20	21	22		
	♀	♂	Число экземпляров в потомстве										
Амурские сазаны	17	16	1	20	64	45	7	1				138	
	17	20				9	18	12	8	2			49
Карпы	19	21				10	22	21	4			57	
	21	22					1	13	14	7	2	37	
Гибриды 1-го поко- ления	17	20				23	57	16	2			98	
	19	15	1	14	35	13	1					64	
	20	15				6	29	28	2				65
Гибриды 2-го поко- ления	20	19				1	7	31	45	19	1	94	
	20	17				11	40	84	45	11	4	195	
Гибриды 3-го поко- ления	20	20				1	6	13	14	6		40	
	18	19				5	34	40	14	2		95	

Примечание. Полу жирным выделен везде модальный класс.



карпа,— работы, проводимой путем селекции гибридов между культурным карпом и его близким родичем — амурским сазаном.

Наследование числа лучей в спинном плавнике наиболее четко выявляется при анализе парных скрещиваний (табл. 1). Оно обнаруживается как при скрещивании сазанов или карпов внутри себя, так и при получении трех гибридных генераций. Корреляция между числом лучей у родителей и потомства довольно значительная (табл. 2), хотя и не для всех породных

Таблица 2

Корреляция между средним числом мягких лучей в спинном плавнике у родителей и потомства

Породная группа (по потомству)	Число скрещива- ния	Коэффициент корреляции ( $r \pm m_r$ )	Среднее число лучей $M$ по всем скрещиваниям	
			родители	потомство
Амурские сазаны	4	$+0,71 \pm 0,25$	17,38	17,27
Карпы	6	$+0,56 \pm 0,28$	20,35	18,95
Гибриды 1-го поколения	8	$+0,76 \pm 0,15$	18,45	17,43
Гибриды 2-го поколения	8	$+0,42 \pm 0,28$	19,02	19,10
Гибриды 3-го поколения	12	$+0,65 \pm 0,17$	19,11	19,22
Все группы	38	$+0,76 \pm 0,07$	18,94	18,59

групп статистически достоверна. Характер этой корреляции виден из приводимого нами общего графика (рис. 1). Анализируя таблицы и график можно сделать ряд обобщений. Степень наследуемости данного признака определяется величиной порядка 60—70 %, может быть даже больше. Наследственность несомненно имеет полимерный характер. У гибридов 1-го поколения наблюдается, независимо от направления скрещивания, некоторый сдвиг в сторону амурского сазана, что позволяет говорить о большей доминантности наследственных факторов дикого сазана.

Амплитуда изменчивости числа лучей остается во всех скрещиваниях удивительно постоянной (табл. 3). Вариаца ( $\sigma^2$ ) немного снижена у гибридов 1-го поколения, но во 2-м поколении она не выходит за пределы нормы для сазана и карпа. Коэффициент изменчивости у карпов и у гибридов всех трех поколений практически одинаков. Увеличение изменчивости наблюдается обычно только в тех скрещиваниях, где числа лучей для родителей очень различны (одно из скрещиваний сазана в 1947 г., три гибридных скрещивания разных лет). Иными словами, во 2-м поколении не наблюдается обычного для многих животных и растений расширения изменчивости в результате расщепления.

Такие же закономерности наследования и изменчивости наблюдаются и при анализе других систематических счетных признаков (табл. 4). В двух специально поставленных скрещиваниях была использована одна и та же

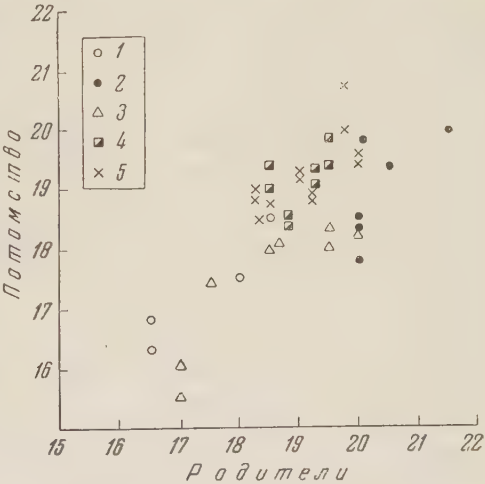


Рис. 1. Зависимость между числом лучей в спинном плавнике у родителей и потомства. 1 — сазан, 2 — карп, 3 — 5 — гибриды: 3 — 1-го поколения, 4 — 2-го поколения, 5 — 3-го поколения

Таблица 3

Изменчивость числа мягких лучей в спинном плавнике у сазанов, карпов и их гибридов разных генераций

Место и год выращивания	Породная группа	Сред- нее число лучей	Варианца ( $\sigma^2$ )		Коэффициент изменчивости (С, %)		Тип скрещи- вания
			для данной пробы	для пород- ной группы	для данной пробы	для пород- ной группы	
Яжелбицы 1947	Сазаны амур- ские	16,29	0,684	0,937	5,08	5,46	Парное
1947		18,51	1,189	0,937	5,84	5,46	"
Яжелбицы 1947	Карпы	18,33	0,713	0,747	4,67	4,48	Парное
1948		19,89	0,879	0,747	4,71	4,48	Массовое
Ропша 1954		19,88	0,650	0,747	4,05	4,48	"
Яжелбицы 1947	Гибриды 1-го поколения	17,97	0,479	0,652	3,79	4,55	Парное
1947		15,98	0,547	0,652	4,63	4,55	"
1948		18,28	1,094	0,652	5,75	4,55	"
1948		17,40	0,486	0,652	4,01	4,55	"
Яжелбицы 1949	Гибриды 2-го поколения	19,05	0,765	0,774	4,59	4,54	Гнездовое
1949		19,28	0,931	0,774	5,00	4,54	(2♂♂)
Завысочье 1950		18,55	0,523	0,774	3,90	4,54	Парное
1951		19,00	1,120	0,774	5,57	4,54	"
1951		19,38	0,832	0,774	4,71	4,54	"
1951		19,38	0,768	0,774	4,52	4,54	"
1951		19,83	0,482	0,774	3,50	4,54	"
Ропша 1954	Гибриды 3-го поколения	19,45	1,000	0,697	5,14	4,36	Парное
1954		18,97	0,506	0,697	3,79	4,36	Гнездовое
							(2♂♂)
1956		18,73	0,725	0,697	4,55	4,36	Массовое
1956		18,81	0,559	0,697	3,98	4,36	(2♀♀+2♂♂)

Таблица 4

Наследование счетных признаков у гибридов 2-го поколения (по скрещиваниям 1951 г.)

	♀	1-е скрещивание			2-е скрещивание			Достоверность различия 1-го и 2-го скрещ. $\left(\frac{M_{diff}}{m_{diff}}\right)$
		♂	средняя для ро- дителей	средняя для потомства ( $M \pm m$ )	♂	средняя для ро- дителей	средняя для потомства ( $M \pm m$ )	
Мягкие лучи в D	20	19	19,5	19,61±0,09	17	18,5	19,09±0,07	4,6
Туловищные по- звонки	18	18	18	17,68±0,07	18	18	17,75±0,04	0,9
Все позвонки	37	36	36,5	36,51±0,06	37	37	36,59±0,04	1,1
Чешуи по 1.1	37	39	38	38,79±0,13	38	37,5	38,21±0,08	3,8
Жаберные тычинки	22	25	23,5	23,21±0,16	22	22	21,49±0,08	9,6

самка, но самцы различались по большинству морфологических особенностей. Различия потомств по трем признакам (число лучей, число чешуй и число жаберных тычинок) соответствовали различиям между самцами и оказались статистически достоверными. Размах изменчивости 2-го гибридного поколения и по этим признакам был не больше, чем при выращивании исходных форм.

Своеобразный характер наследования количественных признаков у гибридов сазана и карпа не является исключением. По устному сообщению Н. И. Николюкина, во 2-м поколении осетровых гибридов не наблюдается увеличенной изменчивости. Это же отмечают Г. П. Померанцев и В. И. Троицкая для гибридов сига с рипусом. Вероятно у многих видов рыб при скрещивании мы встретимся с такой же закономерностью.

Смит (<sup>6</sup>), анализируя ограничения в рекомбинациях при скрещивании двух видов табака, выделяет две основные причины этого явления: выборочную элиминацию некоторых комбинаций вследствие дисгармоний в развитии и множественный генетический контроль исследуемых признаков. Наши данные говорят о том, что у рыб мы имеем дело с высокополимерным наследованием количественных различий. Каждый признак зависит в своем выражении от многих десятков (может быть даже сотен) генов. И у сазана, и у карпа они находятся преимущественно в гетерозиготном состоянии, перекомбинируясь, обуславливают нормальный характер фенотипической кривой распределения. Уровень гетерозиготности должен быть очень высок и сохраняется, мало изменяясь, во всех последовательных гибридных генерациях.

Сазан (как, вероятно, и многие другие рыбы) представляет пример вида с повышенной естественной гетерогенностью. Такую гетерогенность мы считаем имеющей адаптивное значение. Большая плодовитость сазана и большое число хромосом ( $2n = 104$ ) обеспечивают возможность получения самых различных генетических комбинаций на основе случайного сочетания полимерных факторов. Преобладают будут комбинации, дающие среднее выражение признака. Одним из факторов, поддерживающих гетерозиготность особей и гетерогенность популяции на высоком уровне, может быть гетерозис. Экземпляры, сильно уклоняющиеся от нормы (в основном более гомозиготные) будут элиминироваться. Тем самым гетерогенность популяции автоматически поддерживается отбором. За длительные промежутки времени в ходе такого отбора должны создаваться хорошо сбалансированные гетерозиготные генетические системы. Особенностью таких систем является их устойчивость (гомеостаз), значение которого в эволюционных явлениях в последнее время становится все более и более ясным (<sup>7, 8</sup>).

Как показывают наши наблюдения, рост гибридов также не становится более изменчивым во 2-м поколении. Можно предполагать, что в отношении большинства изменчивых количественных признаков нормальным для рыб является множественный генетический контроль, повышенная гетерозиготность и наличие гомеостатических систем.

У таких рыб, как слабо подвижная бельдюга живородящая, наследственная изменчивость счетных признаков используется при образовании множества отличающихся друг от друга локальных форм (<sup>9</sup>). Гетерогенность вида здесь способствует повышению его эволюционной пластичности. У сазана наличие больших передвижений и частичное смешение популяций во время размножения препятствует полной их изоляции и образованию местных рас. У подобных сазану видов на первый план выдвигается адаптивное значение гетерозиготности, как таковой, т. е. лучший рост и повышенная жизнеспособность особей, имеющих сбалансированные генетические гетерозиготные системы и общий высокий уровень гетерозиготности. Значение повышенной эволюционной пластичности сохраняется однако и здесь; в случае заселения сазаном новых изолированных водоемов или существенного изменения условий обитания в ранее заселенном водоеме гетерогенность облегчит быстрое приспособление к новым условиям в ходе отбора.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
озерного и речного рыбного хозяйства

Поступило  
23 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. С. Берг, Рыбы пресных вод СССР и сопредельных стран, М.—Л., 1948—1949.  
<sup>2</sup> J. Schmidt, C. R. Trav. Lab. Carlsberg, 14, № 9, 1 (1920). <sup>3</sup> J. Schmidt, C. R. Trav. Lab. Carlsberg, 14, № 15, 1 (1921). <sup>4</sup> G. Svärdsön, Rep. Inst. Freshwater Res. Drottningholm, 33, 204 (1952). <sup>5</sup> M. L. Gabriel, J. Exp. Zool., 95, № 1, 105 (1944).  
<sup>6</sup> H. H. Smith, Evolution, 4, № 3, 202 (1950). <sup>7</sup> I. M. Lerner, Genetic Homeostasis, Edinburgh, 1954. <sup>8</sup> K. Mather, Proc. Roy. Soc., B, 144, № 915, 143 (1955). <sup>9</sup> J. Schmidt, C. R. Trav. Lab. Carlsberg, 13, № 3, 279 (1917).



И. В. СТЕБАЕВ

## РОЛЬ ПОЧВЕННЫХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ В РАЗВИТИИ МИКРОФЛОРЫ ПОЧВ СУБАРКТИКИ (НА ПРИМЕРЕ ЛИЧИНОК TIPULIDAE, DIPTERA)

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 23 V 1958)

Несмотря на широкое изучение почв Субарктики с целью их сельскохозяйственного освоения, мы почти еще не располагаем зоологической характеристикой этих почв. Почвообразовательная же деятельность беспозвоночных Субарктики затронута изучением лишь в отношении дождевых червей (<sup>4,11</sup>).

Исследования автора в районе г. Салехарда и Л. С. Козловской в Большеземельской тундре (<sup>7</sup>) показывают, что тундровые почвы обильно населены беспозвоночными — детритофагами, имеющими, как известно, важное значение в почвообразовании (*Enchytraeidae*, *Collembola*, *Diptera* и др.). Дождевые же черви (*Dendrobaena caeca* и *Eisenia nordenskiöldi*) встречены нами лишь в нескольких почвенных разностях, в количестве всего 6—7 экземпляров на 1 м<sup>2</sup>. Плотность почвообитающих животных среднего размера в деятельном слое тундровых почв (0—6 см), глубже которого они не опускаются, и в мохово-лишайниковой дернине колеблется от 260 до 682 экземпляров на 1 м<sup>2</sup>, а плотность *Collembola* от 50 до 500 экземпляров\*. Такая плотность мало уступает плотности заселения деятельного слоя лесных подзолистых почв (<sup>13</sup>). В условиях Субарктики, где микробиологическое разложение растительных остатков подавлено, значение деятельности беспозвоночных в ускорении разложения должно быть особенно велико. Наиболее густо населена животными зона переплетенных корнями полостей на контакте моховой дернины и собственно почвы, которая соответствует горизонту А<sub>1</sub>. Для этой зоны в большинстве почвенных разностей, а особенно в наиболее типичных для района Салехарда тундрово-глеевых почвах под кустарниковой тундрой с *Betula nana* наиболее характерны крупные личинки долгоножек (*Tipulidae*). Они питаются разнообразными как мертвыми, так и живыми растительными тканями и, по мнению некоторых авторов, должны играть в почвообразовании в тундре гораздо большую роль, чем дождевые черви (<sup>11, 12</sup>). В почве кустарниковой тундры этих личинок насчитывается около 35 экземпляров на 1 м<sup>2</sup>, т. е. 35 000 на 1 га. Во всех почвенных разностях в большом количестве встречаются экскременты этих насекомых, достигающие 2 мм в длину. Они имеют характерную вальковатую форму и слегка притуплены на концах, один из которых (в свежем состоянии) имеет небольшой шип, состоящий из растительных остатков. По нашим подсчетам в кустарниковой тундре на 1 м<sup>2</sup> обитаемого слоя имеется не менее 5 тыс., т. е. на 1 га около 5 млн., таких структурных агрегатов, образованных личинками долгоножек.

\* *Collembola* учитывались лишь при помощи ручного сбора эксгаустером, поэтому приведенные цифры значительно ниже их истинного количества в почве.

Исследованием ряда авторов показано, что при прохождении растительных остатков через кишечник насекомых ускоряются процессы гумификации (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>, <sup>15</sup>) и происходит образование весьма водопрочных органо-минеральных структур (<sup>10</sup>). Относительно личинок долгоножек известно, что они способны переваривать клетчатку (<sup>1</sup>). Последнее особенно важно для почвообразования в тундре, так как бактериальное разложение клетчатки идет здесь крайне слабо (<sup>14</sup>). Ряд авторов отмечает, что накопление в почве экскрементов дождевых червей (<sup>17</sup>) и насекомых (<sup>16</sup>, <sup>18</sup>) улучшает условия жизнедеятельности микрофлоры. Последнее для Субарктики особенно существенно, так как микробиологическая активность почвы здесь по сравнению с другими зонами очень сильно подавлена, что, в частности, обуславливает в значительной степени низкое плодородие тундровых почв (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>, <sup>8</sup>, <sup>9</sup>, <sup>14</sup>).

С целью предварительного выяснения значения экскрементов насекомых в жизни микробного населения тундровых почв был произведен анализ микрофлоры экскрементов долгоножек из кустарниковой тундры. Образцы почвы, содержащей эти экскременты, и навески одних только экскрементов, взятых из той же почвы, были собраны с соблюдением стерильности 26 VII 1957 г. и после хранения в холодильнике 7 VIII высеяны на различные питательные среды. Микробиологический анализ образцов любезно произведен в Институте микробиологии АН СССР О. И. Пушкинской. Как видно из данных табл. 1, на большинстве питательных сред

Таблица 1

Количество бактерий и грибов в экскрементах долгоножек и в почве кустарниковой тундры, полученное при посеве на различные питательные среды\* в тысячах на 1 г воздушно-сухого веса (Салехард, 26 VII 1958 г.)

Питательные среды и группы микроорганизмов	Общее количество			
	бактерий		грибов	
	в экскрементах	в почве	в экскрементах	в почве
Мясо-пептонный агар (МПА)	5925	1150	125	1350
Крахмало-аммиачный агар (КАА)	12610	3065	65	1050
Среда Эшби	440	450	260	840
Спорообразующие бактерии на МПА+сусло-агар	9700	6430	0	0
Грибы на сусло-агаре	0	0	54,0	458,5

\* Высеянные образцы почвы не очищались от содержащихся в них экскрементов беспозвоночных.

количество бактерий (в том числе и спорообразующих) в экскрементах в несколько раз превышает их количество в почве. Количество грибов, наоборот, в экскрементах намного меньше, чем в почве. Разнообразие же колоний не только бактерий, но и грибов в посевах из экскрементов всегда наглядно больше. По сравнению с почвой в экскрементах особенно велико количество бактерий, развивающихся на МПА, т. е. разрушающих белки (порядка 6 тыс. в экскрементах и 1 тыс. в почве, содержащей экскременты). Среди них особенно многочисленны флюоресцирующие бактерии из рода *Pseudomonas*, которых в экскрементах примерно в 12 раз больше, чем в почве и широко распространенная аммонифицирующая *Bacillus mesentericus*. В экскрементах в 4 раза больше, чем в почве, и крахмалоразрушаю-

щих бактерий (на КАА около 13 тыс.). Как можно было ожидать, количество олигонитрофильных форм (на среде Эшби) в богатых азотистыми соединениями экскрементах не многочисленнее, чем в почве. Среди грибов на экскрементах чаще других встречаются характерные и для почвы плесневые грибы из рода *Penicillium*, а также *Aspergillus niger* и *Mucor Ramannianus*. Относительно малое количество плесневых грибов на экскрементах можно связывать с одной стороны с высокой степенью разложения растительных остатков в экскрементах, а с другой — с интенсивным развитием в них бактерий. Следует учесть, что в кишечнике насекомых создается нейтральная или слабо кислая среда, способствующая развитию бактерий и затрудняющая развитие грибов. Однако возможно, что это обстоятельство имеет значение лишь в более или менее свежих экскрементах.

Таким образом, если учесть, что образцы высеянной почвы также содержали обычно свойственное им в природе количество экскрементов, то можно предположить, что экскременты насекомых являются в тундровых почвах существенными центрами стимуляции микробиологических процессов. Вероятно стимулирующее действие экскрементов в первую очередь в области наиболее дефицитного в условиях тундр азотного обмена.

Под моховой дерниной в самой почве все беспозвоночные сконцентрированы в слое 0—6 см, т. е. там, где в этих же почвах обычно сосредоточено более 90% всех бактерий<sup>(14)</sup>. Таким образом, наблюдается четкое совпадение микробиологического и зоологического профилей тундровой почвы. Это явление объясняется, конечно, общностью причин обуславливающих очень небольшую глубину проникновения в почву как животных, так и микроорганизмов. Такой причиной, помимо поверхностного ветвления корневых систем и быстрого ухудшения с глубиной условий аэрации, является быстрое падение с глубиной и температуры, обусловленное охлаждающим действием вечной мерзлоты, которая, например, в кустарниковой тундре не опускается ниже 40—50 см. Вследствие этого, даже в самый теплый период лета, уже на глубине 10 см температура почвы не превышает 6—8°, в то время как непосредственно под моховой дерниной почва нагревается до 12—14°. О значении температурного фактора для вертикального распределения бактерий в почве района Салехарда можно судить по данным М. Ф. Штробиндер<sup>(14)</sup>. Возможно, однако, что помимо общности причин здесь сказывается и более интимная связь бактерий с зоной активной деятельности беспозвоночных, которые, накапливая экскременты именно в самом верхнем слое почвы, значительно улучшают, как это было показано выше, условия жизнедеятельности микробного населения.

Институт морфологии животных  
им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
20 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. С. Гиляров, Почвоведение, № 6 (1939). <sup>2</sup> М. С. Гиляров, Усп. совр. биол., 31, в. 2 (1951). <sup>3</sup> М. С. Гиляров, Тр. конф. почвенной микробиологии, Изд. АН СССР, 1953. <sup>4</sup> В. П. Дадькин, Почвоведение, № 4 (1941). <sup>5</sup> Б. Л. Исаченко, Т. А. Симанов, Тр. Арктич. инст., 9 (1939). <sup>6</sup> А. Ф. Казанский, Тр. Полярн. ком. АН СССР, 7 (1932). <sup>7</sup> Л. С. Козловская, Тр. Инст. леса АН СССР, 36 (1957). <sup>8</sup> Е. Н. Мишустин, Микробиология, 19, в. 1 (1950). <sup>9</sup> С. Северин, Вестн. бактериол. ст. им. В. К. Феррейна, № 15 (1909). <sup>10</sup> И. В. Стебаев, Зоол. журн., 27, № 10 (1958). <sup>11</sup> Б. А. Тихомиров, Природа, № 5 (1937). <sup>12</sup> В. Ю. Фридолин, Тр. Кольск. базы АН СССР, 3 (1936). <sup>13</sup> Е. И. Шилова, Почвоведение, № 9 (1951). <sup>14</sup> М. Ф. Штробиндер, Тр. Научно-иссл. инст. полярн. земледелия и животноводства, 1 (1953). <sup>15</sup> H. Franz, L. Leitenberg, Österr. Zool. Zs., 1, № 5, 498 (1948). <sup>16</sup> A. P. J acot, Ecology, 17, 3 (1936). <sup>17</sup> G. R usman, Zs. f. Acker- und Pflanzenbau, 96, 2 (1953). <sup>18</sup> J. Stoklasa, Beitr. Biol. d. Pflanzen, 17 (1929).



Э. Д. МОРДУХАЙ-БОЛТОВСКАЯ

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ПИТАНИЮ ХИЩНЫХ КЛАДОЦЕР  
LEPTODORA KINDTII И BYTHOTREPHES**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 10 V 1958)

Своеобразный способ питания хищных клadoцер лептодоры и битотрефес, а именно — предварительное раздробление жертвы мандибулами, а затем всасывание жидкой пищи в кишечник — чрезвычайно затрудняет изучение питания этих рачков методом вскрытия экземпляров, взятых из естественных местообитаний. По содержанию кишечника рачков, которое представляет собой кашицеобразную массу, совершенно лишенную более или менее оформленных фрагментов пищи, невозможно дать ни качественную, ни количественную характеристику питания. Нами было вскрыто 100 экземпляров лептодор из разных сборов, и только у 2—3 экземпляров найдены щетинки плавательных ножек *Cladocera* и один панцирь коло-вратки *Keratella cochlearis*.

Имеющиеся в литературе сведения по питанию лептодоры и битотрефес весьма неполны и сводятся к указанию некоторых объектов питания и описанию способа приема пищи (<sup>1</sup>, <sup>4</sup>, <sup>5</sup>). Поэтому мы попытались экспериментальным путем установить качественный состав пищи, выяснить наличие избирательности в питании, зависимость питания от факторов среды и состояния рачка и дать количественную характеристику питания.

Наблюдения производились летом 1957 г. над 274 рачками — 165 лептодорами и 109 битотрефесами.

Подопытные рачки отсаживались по одному в небольшие сосуды диаметром от 2 до 4,5 см и высотой от 1 до 2,5 см. Рачки помещались в воду, профильтрованную через газ № 61 во избежание попадания посторонней пищи, и затем пипеткой, по счету, им давался разнообразный корм. Через определенный промежуток времени объекты питания пересчитывались (предварительно вылавливались пипеткой, если их было много, или просчитывались непосредственно в сосуде под стереоскопическим микроскопом).

Рачки, которые задавались в качестве корма, отбирались только под микроскопом для исключения возможности попадания самок с зародышами. Таким образом нами было выловлено и использовано для питания 8200 разных рачков.

В качестве корма хищным клadoцерам были предложены низшие ракообразные: из клadoцер — *Sida crystallina*, *Daphnia longispina*, *D. cucullata*, *Scapholeberis mucronata*, *Ceriodaphnia pulchella*, *C. quadrangula*, *Bosmina longirostris*, *B. coregoni*, *Simocephalus vetulus*, *S. expinosus*, *Eurycecrus lamellatus*, *Acroperus harpae*, *Alonopsis elongata*, *Peracantha truncata*, *Rhynchotalona rostrata*, *Pleuroxus* sp., *Alona affinis* и др., *Chydorus sphaericus*, *Polyphemus pediculus*; из копепод — *Macrocyclus albidus*, *Eucyclops* sp., *Cyclops* sp., *Acanthocyclops* sp., *Mesocyclops* sp., копе-подиты.

Новорожденные лептодора и битотрефес начинают питаться в первые же часы после рождения. Как молодые, так и взрослые рачки предпочитают пищу более мелкую (до 0,6—0,7 мм) и ярко окрашенную: например, если

в сосуде находятся одновременно полифемусы, дафнии и цериодафнии, то рачки предпочитают хорошо заметных коричневых полифемусов. При выборе пищи играет роль также плотность створок раковины: так, многие хидориды хорошо окрашены (*Chydorus*, *Eugercus* и др.), но, однако хищники их почти не берут — вероятно, именно вследствие твердости створок.

Скорость и форма движения жертвы также имеют значение. Стремительные движения циклопов, даже мелких и хорошо окрашенных, спасают их от хищников. Мы наблюдали сожительство шести мелких циклопов с лептодорами и битотрефес в течение двух недель, причем циклопы оставались нетронутыми несмотря на то, что в сосуде никакой другой пищи не было. Взрослых хищных циклопов (*Macrocyclops*, *Acanthocyclops*, *Cyclops*) лептодора и битотрефес не едят, а напротив, сами являются их жертвой. Так, в одном из сосудов две самки *Macrocyclops* жили в течение месяца и за это время съели всех лептодор и битотрефес (разных размеров), которых к ним сажали. Возможно, что такое хищничество со стороны крупных циклопов является одной из причин избегания лептодорий и битотрефес прибрежной зоны, где некоторые циклопы развиваются иногда в большом количестве (*Macrocyclops albidus*). Взрослый макроциклопс может съесть в сутки 5 лептодор размером от 4 до 6 мм.

Форм сидячих или временно прикрепляющихся (например *Sida*, *Simoccephalus*) хищные рачки почти не трогают. В наших опытах *Simoccephalus*, *Sida*, *Chydoridae*, циклопы и крупные дафнии подолгу оставались нетронутыми, несмотря на недостаток корма.

Особенно охотно лептодора и битотрефес поедают *Polyphemus pediculus*, *Bosmina*, *Scapholeberis mucronata*, затем *Ceriodaphnia*.

Среди хищных кладоцер встречается каннибализм: мы наблюдали пожирание детеныша самкой битотрефес, борьбу между двумя битотрефес, между двумя лептодорами. Однако это явление в общем редкое, при этом чаще оно наблюдается у битотрефес.

На основании проведенных опытов мы можем предположить, что в Рыбинском водохранилище лептодора и битотрефес питаются в основном кладоцерами, и главным образом босминами и цериодафниями.

Без пищи лептодора и битотрефес могут жить от 1 до 5, максимум 7 дней. Рачки при этом продолжают двигаться, а иногда даже и размножаться: так, мы наблюдали у двух взрослых самок во время голодания переход яиц в выводковую сумку, их развитие и выход молоди. Однако новорожденные рачки существовали только за счет питательных веществ в яйцах, потому что без пищи они больше двух дней не выживали. Новорожденные лептодора и битотрефес съедают мало.

Лептодора в 1-е сутки жизни (длина ее 1,25—1,35 мм) съедает от 1 до 5 рачков (*Polyphemus pediculus*), в среднем же 2 рачка размером 0,3—0,4 мм. Затем по мере ее роста суточный рацион возрастает: на 3 день от рождения она уже может съесть 7 рачков того же размера, а на 10 день — 20 рачков размером от 0,3 до 0,6 мм и выше. Лептодора размером до 3 мм может съесть до 11—12 рачков в сутки, а размером 5—6 мм — уже 30 рачков.

Битотрефес в 1-е сутки (длина 1,25—1,5 мм) может съесть от 1 до 17 рачков (два случая), а в среднем — 7 рачков размером от 0,3 до 0,4 мм, т. е. питается интенсивнее лептодоры. Его суточный рацион растет быстрее, чем у лептодоры; так, на 5 сутки он уже съедает до 21 рачка. Так как размеры битотрефес колеблются в очень небольших пределах (от 1,25—1,5 мм до 2—3 мм), то ясно выраженной зависимости между суточным рационом и размером рачка в первые дни его существования нам подметить не удалось. Мы не наблюдали количественной разницы в питании лептодоры и битотрефес одинакового возраста (10—12 дней от рождения). Это свидетельствует о значительно большей прожорливости битотрефес, который значительно меньше лептодоры.

На интенсивность питания влияет сила света, так как в темном помещении рачки съедают меньше, чем при нормальном освещении или при круглосуточном освещении люминесцентной лампой. Играет роль также физиологическое состояние рачка. Во время линьки и выхода молоди из сумки интенсивность питания снижается. Особенно большое влияние на питание оказывает температура. В сутки лептодора и битотрефес съедали максимум рачков:

Температура, °С	Лептодора 4—5 мм	Битотрефес
10	11 (0,110 мг)	
10—15	16 (0,160 " )	9 (0,090 мг)
15—20	25 (0,250 " )	25—30 (0,250—0,300 мг)
20—25	30 (0,300 " )	25 (0,250 мг)

Таким образом, у битотрефес активность питания несколько снижается при температуре выше 20°.

Нам удалось также выяснить, что при более высоких температурах рачки созревают быстрее, съедая при этом меньше пищи, чем при более низких температурах, когда срок созревания увеличивается и возрастает количество необходимой пищи. Например, битотрефес при колебаниях температуры от 20 до 24,5° в период от рождения до выхода из сумки первого потомства съедает от 103 до 107 рачков размером от 0,4 до 0,6 мм, что составляет для отдельных видов: *Polyphemus pediculus* 1 мг, *Bosmina* sp. 1,3 мг, *Daphnia* sp. 0,8 мг, *Ceriodaphnia* sp. 1 мг. При более низкой температуре, а именно — при колебаниях ее от 16 до 20° для созревания понадобилось больше пищи: 160 рачков того же размера (0,4—0,6 мм); это составляет для *Polyphemus pediculus* 1,6 мг, *Bosmina* sp. 2,8 мг, *Daphnia* sp. 1,2 мг, *Ceriodaphnia* sp. 1,6 мг.

Зная суточный рацион хищных рачков (лептодора и битотрефес) и их численность в водоеме, мы можем вычислить, какое количество планктона они употребляют в сутки в данное время года. Например, в 1954 г., в период максимального развития хищных рачков в Рыбинском водохранилище, именно в августе (средняя численность лептодоры 148,7 экз/м<sup>3</sup>, битотрефес 44,3 экз/м<sup>3</sup> (2)), лептодоры в одном кубическом метре воды могут съесть за сутки максимум 48,3 мг планктона, а битотрефес 14,4 мг.

Эти цифры, безусловно, не точно отражают настоящую картину потребления планктона хищными рачками, так как необходимо учитывать размер всех рачков, температуру воды в водоеме и другие факторы. Однако даже эти приблизительные данные при сопоставлении с суточным потреблением зоопланктона сеголетками судака, вычисленными по данным Романовой (3), показывают, что лептодора и битотрефес в сутки съедают планктона гораздо больше, чем сеголетки судака. Как видно из табл. 1, суточное

Таблица 1

Суточное потребление зоопланктона хищными клadoцерами и сеголетками судака (в мг)

	1953 г.				1954 г.			
	июль		август		июль		август	
	число экз. в 100 м <sup>3</sup>	суточн. потребл. зоопланкт., мг	число экз. в 100 м <sup>3</sup>	суточн. потребл. зоопланкт., мг	число экз. в 100 м <sup>3</sup>	суточн. потребл. зоопланкт., мг	число экз. в 100 м <sup>3</sup>	суточн. потребл. зоопланкт., мг
сеголетки судака	4	412	0,6	153	1	640	0,3	182
лептодора	8 600	2 795	3 570	1 165	10 110	3 286	14 870	4 823
битотрефес	2 140	695	160	52	1 480	481	4 430	1 500



потребление зоопланктона хищными клadoцерами в 1953 г. было в 8 раз больше, чем потребление его сеголетками судака, а в 1954 г. в июле в 6 раз и в августе почти в 35 раз больше.

Таким образом, роль их в потреблении зоопланктона весьма значительна и может быть почти одного порядка с потреблением его рыбами.

Институт биологии водохранилищ  
Академии наук СССР

Поступило  
6 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Г. Лепнева, Жизнь пресных вод, **3**, 1950. <sup>2</sup> Э. Д. Мордухай-Болтовская, ДАН, **110**, № 4 (1956). <sup>3</sup> Г. П. Романова, Тр. Инст. биол. водохранилищ, **3** (1958). <sup>4</sup> O. Sebestyen, Arb. Ung. Biol. Forsch. Inst., **4** (1931). <sup>5</sup> A. Weismann, Zs. f. Wiss. Zool., **25**, H. 3 (1874).

В. В. БОГАЧЕВ

## РЫБЫ ПОНТИЧЕСКОГО МОРЯ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 23 V 1958)

Ихтиофауна понтического моря известна довольно слабо. Причиной этого в значительной мере является характер осадков, но, несомненно, также и бедность этой фауны.

Анализируя современную ихтиофауну Понто-Каспийской провинции, я нашел только одну группу эндемиков — сельдей; другие группы — либо недавние переселенцы из Средиземного моря, либо пресноводные формы, выходцы из рек, бассейна.

В сводках И. Ф. Синцова, Н. И. Андрусова и Я. Д. Козина (1) мы находим лишь повторение данного Видгальмом небольшого списка: *Acipenser euhuso* Widh., *Silurus glanis fossilis* Widh., *Cobitis*, *Pelecus*, *Tinca*, *Scardinius nordmani* (Widh.), *Perca*, *Leuciscus*, *Lates*, *Esox lucius* L. Этот список содержит только типичные речные формы. К ним можно добавить черепах — пресноводных *Emys* и *Trionyx* и наземную *Testudo* и многочисленных рыбообразных птиц *Colymbus*, *Pelecanus odessanus* Widh., *Haliaeetus fossilis* Widh. Из морских млекопитающих указываются дельфин и тюлень. Африканский элемент — реликт *Lates*, тоже пресноводная рыба.

Пресноводный характер одесского известняка является следствием впадения рек, которые текли с Украинского кристаллического щита, общий же характер фауны отвечает Азовскому морю.

Под хутором Яновым, близ г. Новочеркасска, в основании понтических известняков, было найдено два скелета рыб длиной по 16—18 см, отнесенных мною (1905) к роду *Perca*; но они в дальнейшем затерялись.

У одного из жителей в окрестностях Новочеркасска в 1900 г. я видел хороший скелет рыбы, по-видимому, *Syrpinus*. Тогда же я занимался определением остатков пресноводных рыб из средних (скифских) слоев Кобыкова городища близ ст. Аксайской. Иного характера ихтиофауна в темных глинах понтического яруса на солончаке Кейреки-шор, близ Баку, где неоднократно находили остатки понтических рыб. В 1900 г. С. К. Квитка (2) описал из понтических отложений сс. Сараев и Масазыря, на Апшеронском п.-о. отпечатки сельдей *Clupea* cf. *pontica* Eichw. и трески, которую он сравнивает с черноморской *Gadus minutus* L. Кроме того имеются отпечатки *Gadus kwitkae* Bog. и небольших рыбок, близких к описанным Н. М. Ледневым *Brosimius elongatus* Kramb. А. Н. Световидов и П. Г. Данильченко предлагают некоторые коррективы, с которыми я должен согласиться, но в настоящей статье, где я не даю нового описания, я ограничусь простой регистрацией нахождения тресковых рыб в фауне Понтического моря. В настоящее время в Черном море живет только один вид их.

Сельди были многочисленны и в сарматском море — не только в средне-сарматском, но и в верхнесарматском: я находил крупные их экземпляры в диатомовых глинах Керченского и Таманского полуостровов.

Понтические сельди также довольно хорошо известны: Горянович-Крамберг описал (1902) великолепный экземпляр *Clupea hungarica* Kramb. из паннонских отложений окр. Будапешта. В 1931 г. М. Паука (3)

описал два вида *Alosa* sp., *Morone labrax* (?) L. *Gadus* sp. из понтических отложений Ольтеньи (Румыния).

Описывая своих сельдей, С. К. Квитка сравнивал их кости с костями ныне живущих черноморских. Я описал сельдей (?) (*Clupeonella vexata* Bog. и *Clupeonella binagadensis* Bog.) из понта Апшеронского полуострова, Баладжарского района, из местности Кейреки-шор, Аладжалар.

Д. В. Голубятников в 1915 г. передал мне для описания несколько отпечатков, но без точного указания места сбора. Фотоснимки их не сохранились. Это были очень своеобразные низкотелые, удлинённые формы, не известные в литературе. В общем же понтические сельди близки к ныне живущим черноморским (что отмечал и М. Паука). В нижнепонтическом известняке степного Крыма (с *Congerina popo Rossica* Sinz., *Monodactylus pseudocattillus* Barb., *Limnocardium littorale* Eichw. etc.) также встречаются остатки рыб.

Летом 1956 г. В. Г. Столяров нашел в известняке каменоломен близ дер. Наумовка, Сакского района и доставил в Симферопольский краеведческий музей удовлетворительно сохранившийся скелет леща *Abramis*, описание которого я даю в этой статье.

Около 1907 г. Н. К. Высоцкий и А. А. Краснопольский передали для обработки свои сборы ископаемых рыб из Западной Сибири. Геологический комитет передал все эти материалы Б. А. Штылько, работавшему под руководством Л. С. Берга. Эта работа была издана (<sup>1</sup>). Я не буду говорить о некоторых моих расхождениях со Штылько, но я упоминаю о нем потому, что в западно-сибирской плиоценовой фауне находились остатки лещей *Abramis*, в настоящее время не живущих уже в Сибири, а на Дальнем Востоке представленных другими типами (*Parabramis*). Род *Abramis* представлен в фауне Европы, Малой Азии и Аральского моря четырьмя видами. В обработанной Штылько коллекции было восемь отпечатков, отнесенных к виду *Abramis bliccoides* sp. nov., сочетающих признаки *Abramis* и *Blicca*, почему Штылько и дал им это видовое название.

Описываемый мной скелет имеет несовершенную сохранность, тем не менее, общий вид рыбы и положение первых интергемалий под задним концом спинного позволяют говорить с большой уверенностью о принадлежности этой рыбы к абрамидам.

Длина скелета (без хвостового плавника) 330 мм. Высота около 140 мм, или 42% длины, длина головы 75 мм, или около 22—23% общей длины (голова значительно повреждена); число позвонков: абдоминальных 14, столько же пар ребер, хвостового отдела 26. Лучей спинного плавника 12 (по-видимому, до 14). Начало спинного над VII позвонком, основание брюшных под XI. Предглазничная длина черепа около 30 мм, диаметр глазницы 22 мм. Применяя мой обычный для неполных скелетов метод, можно принять высоту тела равной длине 23 позвонков, длину головы 15 позвонкам, диаметр глазницы 4,5 позвонкам. Ребра более расширенные, чем у леща Азовского моря, именно благодаря большому разрастанию тонкого крыловидного гребня с вогнутой задней стороны. Судя по положению задних лученосцев (интергемалий), плавник А был короче, чем у *A. sora* Pall., *A. ballerus* L. и вначале находился на вертикали заднего конца Д. Этот признак заставляет нас колебаться в отнесении нашей рыбы к роду *Abramis*, но, принимая во внимание понтический возраст, можно считать вероятными и отличия: у *Abramis brama* позвонков 44—46, лучей D-III 19, *Abramis bliccoides* Stylko отличается более длинным D, несколько более приближенным к затылку, но таким же положением А (интергемале) около XVI—XVII, позвонков до 40 (неполны).

Описывая *Abramis bliccoides*, Штылько говорил, что сибирские формы обнаруживают большое сходство с *Blicca bjoergena* L., так что он даже находит возможным видеть в них помесь *Abramis* с *Blicca*, но отсутствие в коллекции представителей этих двух родов и близких к ныне живущим видов не позволяет настаивать на этом.



Однако, поскольку мы до сих пор еще не знаем ископаемых абрамидин (известен только один глоточный зуб *Abramis* из Forest Beds, плейстоцена), быть может допустимо предполагать, что в нижне-плиоценовую эпоху роды *Abramis* и *Blicca* не были так обособлены как ныне, и потому мы в одной и той же рыбе находим ряд переходных или общих характерных для обоих родов признаков, но тоже не строго фиксированных. Поэтому же и между представителями родов *Abramis*, *Blicca*, *Vimba* и *Leuciscus* легко образуются указанные Л. С. Бергом помеси.

Я называют описанную понтическую рыбу *Abramis ponticus* sp. nov. (*Blicca*?)(рис. 1).

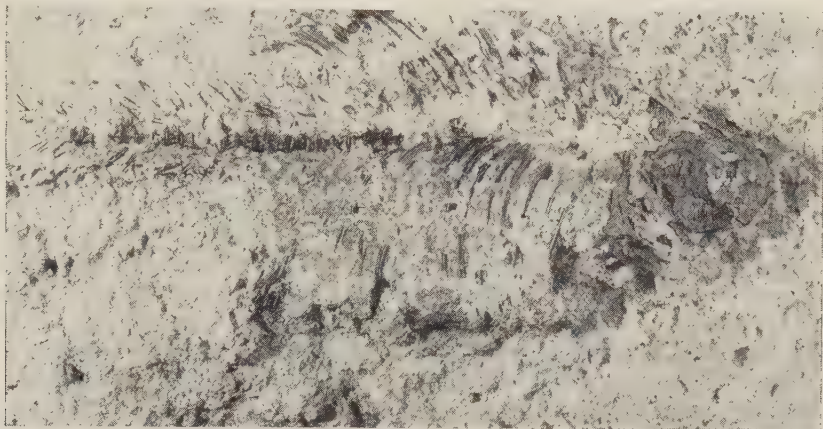


Рис. 1. *Abramis* (*Blicca*) sp. nov.

Можно предполагать, что прежнее географическое распространение абрамидин было больше нынешнего, а сокращение ареала можно приписывать оледенению Сибири при неблагоприятном направлении течения ее рек на север.

Я не останавливаюсь здесь на теории Г. У. Линдберга<sup>(6)</sup> об уничтожении пресноводных рыб океанической трансгрессией (до — 180 м отвечающей по С. А. Ковалевскому трансгрессии акчагыла), которая содержит ряд спорных моментов и которая, как я надеюсь, подвергнется еще всестороннему разбору.

Крымско-одесский участок нижне-понтического моря был несомненно центром образования родов *Abramis* и *Blicca*. Его мощные речные системы создавали наиболее благоприятные для развития этих родов условия.

Поступило  
25 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. С. Берг, Рыбы пресных вод СССР, 2, 1949. <sup>2</sup> В. В. Богачев, Палеонтологические заметки, АзФАН, 1938. <sup>3</sup> М. Рауса, Bull. Soc. Romana de geol., 2 (1935). <sup>4</sup> Б. А. Штылько, Тр. ВГРО, в. 359 (1934). <sup>5</sup> С. К. Квитка, Зап. Минерал. общ., 38 (1900). <sup>6</sup> Г. У. Линдберг, Четвертичный период в свете биогеограф. данных, 1955. <sup>6</sup> Цит. по Я. Д. Козину, Природа, № 7 (1949).

И. С. ДАРЕВСКИЙ

ЕСТЕСТВЕННЫЙ ПАРТЕНОГЕНЕЗ У НЕКОТОРЫХ ПОДВИДОВ:  
СКАЛЬНОЙ ЯЩЕРИЦЫ *LACERTA SAXICOLA* EVERSMAHN

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 16 V 1958)

Полиморфный вид скальная ящерица (*Lacerta saxicola* Eversmann) в пределах Кавказской части своего ареала распадается на 13 хорошо выраженных подвидов, 6 из которых встречаются на территории Армянской ССР (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Ланц и Цирен (<sup>3</sup>), подробно занимавшиеся изучением внутривидовой структуры этого вида, впервые обратили внимание на парадоксальный факт отсутствия самцов у одной из широко распространенных в Армении форм — *L. saxicola armeniacae* Mehély. Названные исследователи объясняли это явление своеобразной биологической аномалией, поскольку у других кавказских подвидов самцы обычны и не представляют редкости.

В 1957 г. нами были описаны из Армении еще два подвида скальных ящериц (*L. sax. gostombekowi*, *L. sax. dahli*), самцы которых также совершенно неизвестны (<sup>2</sup>). Хотя три эти формы представлены в разных коллекциях уже сотнями экземпляров, все они без исключения являются самками. Важно при этом подчеркнуть, что у трех других распространенных в республике подвидов (*L. sax. defilippii* (Cam.), *L. sax. terentjevi* Dar., *L. sax. portschinskii* Kess.) самцы, как правило, встречаются чаще самок. Поскольку скальным ящерицам свойственна очень высокая плотность популяции, для определения пола их без труда можно было добывать десятками и даже сотнями экземпляров. Плотность популяции, в частности *L. sax. armeniacae*, достигает иногда 10 особей на 1 м<sup>2</sup> поверхности скал (<sup>2</sup>). При столь высокой численности соотношение полов у разных видов устанавливается легко и быстро. Можно было предположить, что наблюдаемое отсутствие самцов у некоторых подвидов объясняется спецификой их активности, и самцы встречаются лишь в определенное время года, как это известно у некоторых пресмыкающихся. В таком случае сезонная активность самцов у одних подвидов должна быть резко отлична от таковой у других, что не подтверждается наблюдениями.

Отлов ящериц производился нами на протяжении всего периода их активности с момента появления весной в апреле и до ухода на зимовку в октябре. Определение пола производилось также у отлавливаемых в природе, недавно вышедших из яиц сеголеток всех шести живущих в Армении подвидов. Представление об этом дает табл. 1\*, из которой видно, что у трех подвидов самцы отсутствуют и у самых молодых особей, тогда как у трех других они в этом возрасте численно даже превалируют над самками. Данные табл. 1 очень показательны, так как если бы самцы не встречались в силу специфики своей активности, то это вряд ли проявлялось бы уже на ранних стадиях постэмбрионального развития.

Подобная же картина наблюдалась и у молодых ящериц, выведшихся из яиц в лаборатории (табл. 2).

\* Определение пола производилось по наличию копулятивных органов у самцов и дифференцированных яйцеводов у самок.

Таблица 1

Подвид	Отловлено в 1953 г.			Отловлено в 1957 г.		
	всего	самки	самцы	всего	самки	самцы
<i>L. sax. armeniaca</i>	73	73 (100) *	—	81	81 (100)	—
<i>L. sax. dahli</i>	28	28 (100)	—	56	56 (100)	—
<i>L. sax. rostombekowi</i>	42	42 (100)	—	63	63 (100)	—
<i>L. sax. defilippii</i>	27	12 (44,4)	15 (55,5)	12	6 (50)	6 (50)
<i>L. sax. terentjevi</i>	20	8 (40,0)	12 (60,0)	35	16 (45,7)	19 (54,2)
<i>L. sax. portschinskii</i>	9	2 (22,2)	7 (77,7)	—	—	—

\* Здесь и в табл. 2 в скобках — проценты

Таблица 2

Подвид	Число выведенных сего-леток	Самцы	Самки	Примечание
<i>L. sax. armeniaca</i>	73	—	73 (100)	Вывед. в 1956 и 1957 гг.
<i>L. sax. dahli</i>	46	—	46 (100)	То же
<i>L. sax. rostombekowi</i>	51	—	51 (100)	» »
<i>L. sax. defilippii</i>	32	19 (59,3)	13 (40,6)	Вывед. в 1957 г.
<i>L. sax. terentjevi</i>	28	16 (57,1)	12 (42,9)	То же
<i>L. sax. portschinskii</i>	11	8 (72,7)	3 (27,2)	» »

Важным подтверждением того, что популяции трех первых подвидов состоят из одних лишь самок, служит также полное отсутствие спермиев в половых путях и в клоаке у исследованных особей, отлавливаемых в период размножения. Для контроля подобному же исследованию подвергались самки трех остальных подвидов \*. Ящерицы вскрывались приблизительно на равных стадиях развития у них половых продуктов (табл. 3).

Таблица 3

Подвид	Число исследованных самок	Наличие спермиев в половых путях или в клоаке *	Степень развития яиц
<i>L. sax. armeniaca</i>	50	—	В яичниках крупные яйца, у части самок накануне выхода в полость тела и в яйцеводах
<i>L. sax. dahli</i>	40	—	
<i>L. sax. rostombekowi</i>	20	—	
<i>L. sax. defilippii</i>	24	+	
<i>L. sax. terentjevi</i>	7	+	
<i>L. sax. portschinskii</i>	3	+	

\* Знак — обозначает отсутствие, знак + наличие спермиев.

На основании приведенных выше данных отсутствие самцов у трех из шести распространенных в Армении подвидов можно было считать доказанным. Следующая задача заключалась в том, чтобы выяснить, каким образом происходит размножение самок при полном отсутствии особей другого пола.

\* Исследование мазков производилось сотрудницей Института цитологии АН СССР В. Н. Куликовой.



Предположение о гиногенезе следует сразу же отвергнуть, поскольку другие виды ящериц с рассматриваемыми подвидами *Lacerta saxicola* в природе не соприкасаются. Оставалось допустить поэтому на первый взгляд мало вероятную возможность существования у них естественного партеногенеза. Доказать вероятность такого предположения можно было прежде всего прямым опытом, путем получения потомства от заведомо неоплодотворенных самок. С этой целью, в конце сентября 1956 г., на Семеновском перевале в Северной Армении нами было отловлено 30 различного возраста (в том числе 15 молодых, еще не половозрелых) самок *L. sax. armeniaca*. Они были помещены в небольшой садок, опущенный затем в глубокую щель между камнями, где протекает зимовка этих ящериц в естественной обстановке. В начале апреля 1957 г. перезимовавшие ящерицы были переведены в террариум, а затем в специально построенную вольеру. Таким образом, встреча их с самцами, а следовательно и возможность оплодотворения, была полностью исключена.

В начале июля 16 оставшихся в живых самок стали откладывать яйца, а в середине — конце августа из яиц вывелось в общей сложности 56 сеголеток, также оказавшихся самками.

Важно при этом, что потомство было получено и от 6 молодых самок, впервые участвующих в размножении. Существование естественного партеногенеза у *L. sax. armeniaca* было, таким образом, доказано. По-видимому, он имеет место и в случае двух других подвигов. Очень интересным представляется факт отсутствия самцов у гибридов между *L. sax. defilliprii* и партеногенетической формой *L. sax. armeniaca*. Гибридные самки довольно часто встречаются в зонах перекрывания ареалов этих подвигов и регулярно участвуют в размножении, причем их потомство также состоит исключительно из самок; в ряде мест на северных и северо-западных берегах оз. Севан в Армении гибриды явно преобладают в числе над обеими формами.

Вопрос о естественном партеногенезе у скальных ящериц в настоящее время подвергается дальнейшему изучению автором, а также В. Н. Куликовой в Институте цитологии АН СССР.

Зоологический институт  
Академии наук АрмССР

Поступило  
5 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. А. Чернов, Зоол. сборн. Арм. фил. АН СССР, в. 1, 79 (1939). <sup>2</sup> И. С. Давровский, Зоол. сборн. АН АрмССР, в. 10, 27 (1957). <sup>3</sup> L. A. Lantz, O. Sugén, Bull. Soc. Zool. France, 61, 159 (1936).

О СТРУКТУРЕ КОНЕЧНОСТЕЙ И СПОСОБЕ ПЕРЕДВИЖЕНИЯ  
MONURA И THYSANURA (INSECTA, ARTERYGOTA)

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 19 V 1958)

При описании нового отряда Мопуга из верхнепалеозойских отложений юго-западной Сибири <sup>(3)</sup> было кратко отмечено, что у представителей этого отряда конечности чрезвычайно примитивны и что при передвижении эти насекомые опирались на претарз. Действительно, расчленение ног у *Dasyleptus* (рис. 1 а) напоминает таковое у различных «многоножек». Обращает на себя внимание наличие у *Thysanura* крупного субкоксового членика, который почти полностью обособлен от плевральной области и, судя по такой обособленности, вероятно, имеет вид замкнутого кольца, более узкого на стороне, обращенной к средней линии тела, как это показано на рис. 1 а. У *Thysanura* подобный же членик, который Снодграсс первоначально <sup>(8)</sup> рассматривал как субкоксовый, а позже <sup>(9)</sup> как плеврит, более тесно слит с плевральной областью, сохраняя только наружную стенку кольца; вследствие этого коксовый членик своей внутренней стороной граничит непосредственно с плевральной областью грудного сегмента. У крылатых насекомых остатком субкоксового членика, по-видимому, является трохантин.

Я считаю возможным лишь частично принять субкоксовую теорию Снодграсса, а именно лишь ее общее положение о перемещении в плевральную область базальных частей конечности в эволюционном развитии насекомых; что касается конкретной стороны этой теории — гомологии отдельных частей плеврального скелета с различными участками субкоксового членика, — то с этой частью теории я согласиться не могу, в частности, нельзя анаплеврит, из которого затем образуется эпистерн и эпимер, гомологизировать с частью субкоксового членика, так как у *Lepisma* <sup>(2)</sup> эпистерн и эпимер имеются наряду с субкоксовой. Если проводить гомологию конечностей Мопуга и *Thysanura* с конечностями ракообразных, то анаплеврит (эпистерн+эпимер) насекомых следует гомологизировать не с каким-либо из базальных члеников ноги, а с латеротергитом (плевритом); субкоксовый членик, в таком случае, гомологичен коксоподиту, коксовый членик — базиподиту, а сидящий на этом членике у *Machilidae* грифелек — сидящему на базиподите экзоподиту; вертлуг гомологичен исхиоподиту, бедро — мероподиту, голень — карпоподиту, лапка — проподиту и, наконец, претарз — дактилоподиту.

Коксовый членик (*cx*) Мопуга такой же формы, как у *Machilidae*, но, по-видимому, не несет грифелек; вертлуг (*tr*), бедро (*fe*) и голень (*ti*) также сходны с соответствующими члениками ноги у *Machilidae*. Еще одной примечательной особенностью в строении ноги у Мопуга является нерасчлененная лапка (*la*) с единственным коготком — претарзом (*pta*), который можно рассматривать как самостоятельный членик, так как по своим размерам он сходен с дактилоподитом ракообразных. На рис. 2 изображена дистальная часть ноги *Dasyleptus*, хорошо сохранившаяся на отпечатке (№ 1424/4), который недавно передала К. С. Костина в Палеонтологический институт. Такое состояние лапки и претарза харак-

терно для самой примитивной ступени в эволюции ноги у *Atelocerata* и встречается среди «многоножек», *Protura* и *Collembola*; у *Diplura*, хотя лапка не расчленена, имеется два коготка. Среди крылатых насекомых нерасчлененная лапка с одним коготком есть у некоторых личинок *Holometabola*.

Особенности строения ноги и отдельных ее члеников показывают, что положение ног относительно тела у *Dasyleptus* было такое, как изобра-

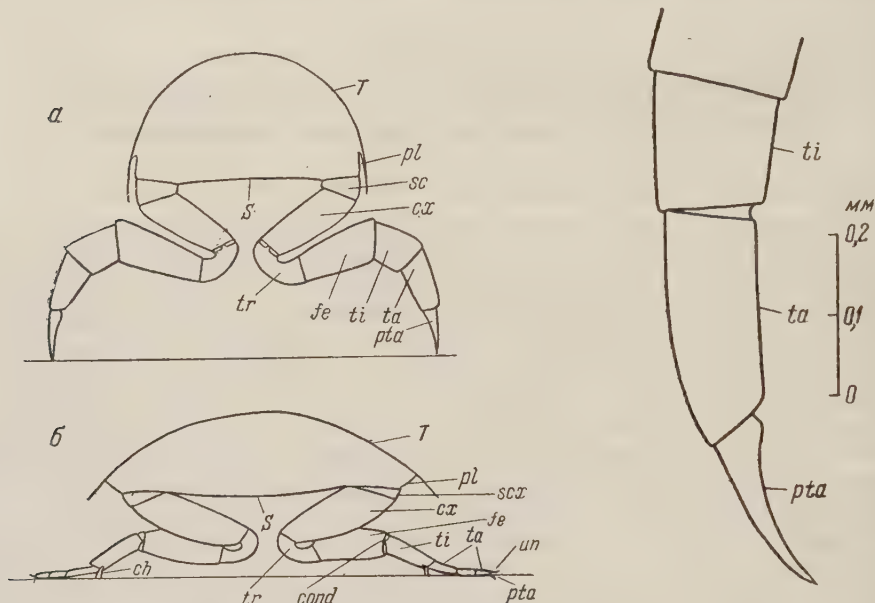


Рис. 1. Схема положения ног по отношению к телу и субстрату: *a* — у *Dasyleptus*, *b* — у *Lepisma*. Обозначения: *T* — тергит, *S* — стернит, *pl* — плевральная область, *sc* — субкоккальный членик, *cx* — коккальный членик, *tr* — вертлуг, *fe* — бедро, *ti* — голень, *ta* — лапка, *pta* — претарз, *un* — латеральный коготок, *ch* — опорные шипы на вершине голени, *cond* — один из двух мышечков, расположенных на горизонтальной оси

Рис. 2. Дистальная часть ноги *Dasyleptus brongniarti* Sharov. Обозначения те же, что и на рис. 1

жено на рис. 1 *a*. Это доказывается еще и тем, что на отпечатках, где *Dasyleptus* виден со спинной поверхности (№№ 966/16, 1197/610, 1424/4), из-под тергитов выступают лишь дистальные части конечностей, включая вершину бедра, голень и лапку с претарзом. При таком положении нога имеет резко выраженную S-образную конфигурацию, причем, что очень существенно, коккальные членики оказываются направленными внутрь, к средней линии тела, а бедра — наружу, и в области вертлуга образуется резкий сгиб конечности. Такой сгиб дает возможность поддерживать тело над субстратом с меньшей затратой силы, чем при наличии циркулеобразных конечностей, которые характерны для различных «многоножек»<sup>(6, 7)</sup>, *Protura*, *Collembola* и *Diplura*. Приобретение сгиба конечности в области вертлуга было одним из существенных моментов эволюции насекомых, позволившее им приподнять переднюю часть тела над субстратом. Такая конфигурация ноги, как у *Dasyleptus*, характерна также для *Machilidae*; у *Lepismatidae* она несколько изменена в связи с тем, что коккальный членик сильно уплощен и голень плотно прилегает к нему. Резкий сгиб конечности в области вертлуга сохраняется в той или иной степени у многих крылатых насекомых, причем у *Blattodea* и отчасти у *Hemiptera* коккальные членики сохранили даже ориентацию вершин по направлению к средней линии тела.



Наличие у *Мопуга* резкого сгиба конечности в области вертлуга определяет размер и форму всех члеников ноги: скошенный к средней линии тела субкоксальный членик направляет коксальный членик вершиной внутрь; изогнутый вертлуг направляет бедро параллельно коксальному членику, вершиной наружу; голень очень короткая, так как служит главным образом для направления дистального конца ноги перпендикулярно к горизонтальной поверхности; большие размеры лапки и претарза определяются тем, что они являются основной опорой для тела.

Соотношение отдельных члеников и общая конфигурация ноги у *Мопуга* характерны для самой примитивной ступени в эволюции грудных конечностей у насекомых. Следующей ступенью было приобретение лапкой способности перегибаться на тыльную сторону и располагаться не перпендикулярно, а параллельно субстрату. Основной опорой для тела при таком положении лапки стала служить голень, а ее вершинные шипы до некоторой степени стали выполнять функцию претарза. Лапка приобрела членистость и стала служить не столько для опоры, сколько для придания ноге устойчивого положения. Для большей цепкости лапки по бокам от претарза из щетинок возникли два коготка, которые стали выполнять роль «якоря». Претарз, став ненужным, постепенно редуцировался.

Начальные этапы этого процесса представлены у *Thysanura*. У *Lepisma* I—III возрастов сочленение голени с лапкой еще малоподвижное; вследствие этого молодые чешуйницы первых трех возрастов при передвижении опираются на претарз и коготки, что напоминает способ передвижения у *Мопуга*. У более поздних возрастов (рис. 1 б) сочленение голени с лапкой становится более подвижным, и лапка располагается параллельно субстрату. Интересно, что у *Lepisma* уже имеются крепкие опорные шипы (*ch*) на вершине голени.

Наряду с изменениями дистальной части ноги, в эволюции конечности у насекомых происходило изменение и более проксимальных частей. Голень, став основной опорой для тела, увеличилась в размерах; ее сочленение с бедром стало более подвижным благодаря появлению двух мыщелков, расположенных горизонтально по отношению к поверхности субстрата, — вместо единственного тыльного мыщелка, характерного для *Мопуга*. Благодаря этому в конфигурации ноги появился еще один резкий изгиб в сочленении между бедром и голенью.

У *Thysanura* (рис. 1 б) голень еще сравнительно невелика, сгиб между бедром и голенью еще не резко выражен, но сочленение между ними осуществляется уже с помощью двух мыщелков (*cond*), расположенных на горизонтальной оси. У крылатых насекомых голень и бедро длинные, обычно равных размеров или голень даже превосходит бедро по длине; между бедром и голенью наблюдается резкий сгиб.

В связи с появлением резкого сгиба между бедром и голенью сгиб между коксальным члеником и бедром во многих отрядах *Pterygota* стал утрачивать свое значение для поддержки тела над субстратом, и эта функция стала выполняться за счет сгиба между бедром и голенью. Это обстоятельство создало возможность уменьшения длины коксального членика и более прочного его укрепления в плевральной области, что наблюдается во многих отрядах *Pterygota*. В результате этого сочленение ноги с телом по своей конфигурации вторично приобрело сходство с сочленением ноги у «многоножек», *Protura*, *Collembola* и *Diplura*.

Ноги *Thysanura* по своим размерам и структуре таковы, что могут поддерживать над субстратом лишь передний отдел туловища, а остальная часть туловища во время движения насекомого скользит по субстрату; грифельки при этом выполняют роль салазок, уменьшающих трение брюшка о субстрат<sup>(2)</sup>. Такой же способ передвижения был, несомненно, и у *Мопуга*. У *Dasyleptus* грифельки хорошо развиты, хотя и не членистые, как у триасовых *Triassomachilidae*<sup>(1)</sup> и некоторых современных *Machilidae*<sup>(5)</sup>.

Мопуга и Thysanura по их способу передвижения можно считать пресмыкающимися насекомыми. Среди крылатых насекомых такой способ передвижения характерен главным образом для личинок Holometabola. У имагинальной стадии в связи с увеличением размеров бедра и голени и большой интеграцией брюшка как единой тагмы возникла возможность приподнять все тело над субстратом, и крылатые насекомые перешли от ползания к беганию. В связи с этим, по-видимому, происходила редукция на брюшке грифельков, которые встречаются среди современных крылатых насекомых лишь у низших представителей.

С передвижением по типу пресмыкания связано у Мопуга наличие длинного, сильно развитого сегментированного хвостового отдела. Хвостовой отдел, по-видимому, выполнял несколько функций: тактильную, опоры для заднего конца туловища, руля — при движении насекомого и, наконец, рычага для освобождения тела от поверхностной пленки при прилипании к каплям воды или мокрому субстрату. Несомненно, он гомологичен хвостовой нити Thysanura и Ephemeroptera, которая рассматривается как вырост тергальной части 14-го туловищного сегмента <sup>(8)</sup> или как придаток 14-го сегмента <sup>(4)</sup>.

У Мопуга хвостовая нить выступает как самостоятельный отдел тела, обособленный от последнего туловищного сегмента, тергит которого прикрывает основание хвоста; вместе с тем хвостовой отдел является как бы продолжением туловища, будучи очень толстым в основании. С нижней стороны хвост имеет более длинные и более крепкие волоски, чем по бокам и сверху; как и вентральные хеты на хвостовой нити у Lepisma <sup>(2)</sup>, они, вероятно, уменьшали трение между хвостовым отделом и субстратом при движении насекомого.

Наличие обособленного хвостового отдела у Мопуга — также примитивная особенность этой группы, унаследованная от каких-то очень древних предков. Сегментированный хвостовой отдел характерен для ископаемых и современных Palpigradi, ископаемых и современных Thelyphonida, а также для кембрийского членистоногого Burgessia, относимого к классу Pseudocrustacea надкласса Trilobitomorpha <sup>(10)</sup>.

У Machilidae хвостовая нить еще сравнительно большая, значительно превосходящая по длине и толщине церки; ее опорная роль при передвижении весьма значительна. У Lapismatidae она примерно одинаковой длины и толщины с церками; ее главной функцией является не опорная, а тактильная, и в этом отношении она уподобляется церкам. У крылатых насекомых хвостовая нить сохранилась только у древнекрылых; она выполняет уже иные функции, не связанные с опорой при передвижении по субстрату. У новокрылых отсутствуют какие-либо следы хвостовой нити. Редукция хвостовой нити у Pterygota также, по-видимому, связана с переходом от ползания к беганию, с подъемом всего тела над субстратом.

Палеонтологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
16 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Шаров, ДАН, **61**, № 3 (1948). <sup>2</sup> А. Г. Шаров, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, 1953. <sup>3</sup> А. Г. Шаров, ДАН, **115**, № 4 (1957). <sup>4</sup> Б. Н. Шванвич, Курс общей энтомологии, М., 1949. <sup>5</sup> H. Janetschek, Brotéria, ser. Ciên. Nat., **26**, f. 1 (1957). <sup>6</sup> S. M. Manton, J. Linn. Soc. London (Zool.), **42**, № 284, 93, 118 (1952). <sup>7</sup> S. M. Manton, J. Linn. Soc. London (Zool.), **43**, № 293, 487 (1958). <sup>8</sup> R. E. Snodgrass, Principles of Insect Morphology, 1935. <sup>9</sup> R. E. Snodgrass, A Textbook of Arthropod Anatomy, 1952. <sup>10</sup> L. Störmer, On the Relationships and Phylogeny of Fossil and Recent Arachnomorpha, 1944.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Т. А. БЕДНЯКОВА и В. Н. ВЕРЕЙСКАЯ

**ОБЕЗЗАРАЖИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР  
НА ЗАРАЖЕННЫЕ ПЕБРИНОЙ (*NOSEMA BOMBUCIS* NAEG.)  
ЯЙЦА ТУТОВОГО ШЕЛКОПРЯДА (*BOMBYX MORI* L.)  
НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ДИАПАУЗНОГО ЦИКЛА РАЗВИТИЯ**

✿ (Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 10 V 1958)

Прогрев в воде зараженных ноземой яиц насекомых может уменьшить или даже свести до минимума заражение гусениц, вылупившихся из прогретых яиц. Термическое обеззараживание получено на яйцах клубневой моли (*Gnorigmoschema operculella* (Zeller)), (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>) и тутового шелкопряда (*Bombyx mori* L.) (<sup>1-4</sup>). Публикуемая работа посвящена изучению обеззараживающего действия прогрева на зараженные пембриной (*Nosema bombycis* Naeg.) яйца тутового шелкопряда, развивающиеся с диапаузой в течение примерно 9 мес.

Задача исследования заключалась в изучении термочувствительности хозяина и паразита в течение всего эмбриогенеза тутового шелкопряда от откладки яиц до вылупления личинок. При этом мы стремились найти такие стадии развития, на которых терморезистентность хозяина была бы выше терморезистентности паразита, и определить, на каких стадиях развития и какими термическими дозами достигается максимальное снижение заражения при сохранении практически допустимого выхода гусениц из прогретых яиц (не менее 80%).

Испытывались три температуры: 42, 44 и 46°. В одной серии грена перед водным погревом подвергалась подготовительному воздушному обогреву (<sup>3</sup>); в другой серии водный прогрев проводился без подготовительного обогрева. Несмотря на то что подготовка значительно повышает терморезистентность грены, существенных различий в отношении обеззараживания оба эти способа не дали. В этой статье рассматриваются только результаты опытов, проведенных с тепловой подготовкой, потому что данные по всему эмбриогенезу имеются только в этой серии (прогревы без подготовки; производились не на всех исследованных стадиях развития, они имеют специальное практическое значение и будут рассмотрены в другой статье).

Заражение экспериментального материала, получение грены, микроскопирование и учет зараженности контрольных и подопытных образцов проводились так же как и в опытах с яйцами «искусственно оживленными» соляной кислотой (<sup>3</sup>).

Объектом исследования служили яйца самок породы Асколи, Тбилиш и партеногенетического клона Аз 2-7, оплодотворенных самцами других пород. Характеристика исходного материала дана в предыдущей работе (<sup>3</sup>).

Опыты проводились в двух повторностях на грене, отложенной бабочками в 1954 и 1955 гг.

Развитие яиц тутового шелкопряда разделено на 4 периода: период летнего преддиапаузного развития, эстивация, зимовка и весенний период развития. В каждом периоде развития грена прогревалась на нескольких



стадиях (возрастах); всего исследовалось 19 стадий. Схема опыта дана в табл. 1. Для каждого сочетания возраста и температуры испытывалось 7 экспозиций, которые были выбраны в соответствии с различной термочувствительностью яиц в разных возрастах. Контролем служила непрогретая грена.

Термоустойчивость яиц, по которой можно судить о степени их физиологического угнетения, определялась отношением процента выхода гусениц после весенней инкубации в опыте к проценту в контроле, приня-

Таблица 1

Схема опыта

Стадия развития	Клон Аз2-7				Асколи				Тбилинши	
	1954 г.		1955 г.		1954 г.		1955 г.		1955 г.	
	42°	46°	44°	46°	42°	46°	44°	46°	44°	46°
Период летнего развития при 23°	12 час.	—	—	+	+	—	—	+	+	+
	1 сутки	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1,5 суток	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2	+	+	+	+	—	—	+	+	+
	2,5 "	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	3,5 "	+	+	+	+	—	—	—	+	+
Эстивация при 20—23°	4,5 суток	+	+	+	+	+	—	—	+	+
	2 недели	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2 мес.	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Перед зимовкой (3—4,5 мес.)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Зимовка при 3—4°	Середина зимовки (5,5—6,5 мес.)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Конец зимовки (8—8,5 мес.)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Период весеннего развития *	1 сутки	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2 суток	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	3	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	6 "	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	9 "	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	12 "	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	14 "	—	—	+	+	—	—	+	+	+

Примечание. Знак + опыт проводился, знак — опыт не проводился.

\* 1-е сутки после взятия из зимовника грена находилась при 11—12°, 2-е сутки — при 17—19°, 3-е сутки и последующие — при 23°.

тому за 100%. Термоустойчивость паразита, по которой можно судить о степени обеззараживания, определялась микроанализом вышедших личинок после их гибели и высыхания. Среднее число спор в одном поле зрения микроскопа или интенсивность так называемого остаточного заражения в опыте ( $M_o$ ) относилось к среднему числу спор в контроле ( $M_k$ ) и выражалось в процентах. Полученная величина представляет собой остаточную зараженность образца в процентах, и вычитанием ее из 100 дает процент обеззараживания.

Интенсивность заражения гусениц в отдельных как подопытных, так и контрольных образцах сильно варьирует. Чтобы уменьшить влияние случайных отклонений для каждого сочетания условий воздействия (стадии, термической дозы и пр.), были получены усредненные данные по всем породам. Результаты такого объединения изображены графически в виде кривых (рис. 1), точки которых представляют собой средние значения этих объединенных опытов на грена, отложенной в 1954 и 1955 гг.

Как видно из табл. 1, в постановке опытов не везде был соблюден строгий параллелизм. Экспозиции при одной и той же температуре в первом

и втором сезоне не везде совпадали. Поэтому эмпирические усредненные данные не вполне однородны по весу. Для одних экспозиций средние данные отражают большее число промикроскопированных проб, чем для других. При усреднении данных пробы, включающие большее число промикроскопированных гусениц, точнее отражают истинные значения показателей (имеют больший вес), и потому везде вычислялись взвешенные средние.

Анализ кривых (рис. 1) показывает, что после прогревов при всех испытанных температурах (42, 44 и 46°) и на всех стадиях развития, как

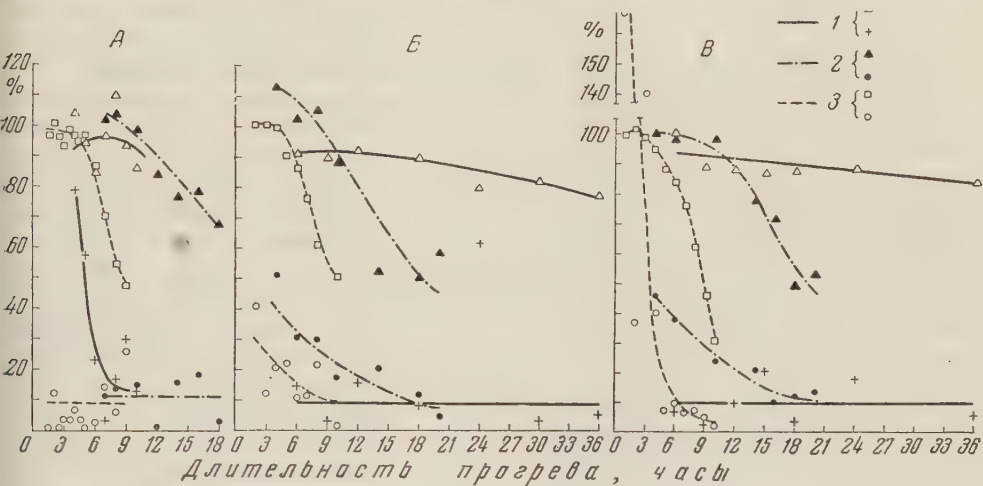


Рис. 1. Кривые зависимости выхода (а) и зараженности (б) температуры и экспозиции (зараженность и выход в контроле приняты за 100%). А — летний период развития (2,5 суток), Б — зимовка (конец зимовки), В — период весеннего развития (2 суток). 1 — 42°, 2 — 44°, 3 — 46°

правило, происходит снижение заражения по сравнению с контролем. Сопоставление изменения чувствительности хозяина и паразита на разных стадиях развития показывает, что чувствительность яиц и паразита к действию высоких температур изменяется с возрастом. Здесь мы рассмотрим лишь возрастные различия в уровнях терморезистентности хозяина и паразита.

Наибольшее снижение заражения (80—90%) при всех температурах получено в летний преддиапаузный период развития. На всех стадиях, кроме 12 час. после откладки, имеются значительные различия в уровнях терморезистентности хозяина и паразита. При выходе 80% получено максимально возможное обеззараживание при большом диапазоне экспозиций в пределах 30 мин.— 7 час. В возрасте же 12 час. вследствие высокой термочувствительности яиц интервал допустимых экспозиций очень узок — он равен нескольким минутам. Условия воздействия, давшие лучшие результаты, приведены в табл. 2.

В последующие периоды развития во время диапаузы (эстивация и зимовка) и в особенности в течение последних дней весеннего периода развития разница в уровнях терморезистентности хозяина и паразита невелика. С увеличением длительности прогрева зараженность уменьшается, но падает и процент выхода. Исключение представляют следующие стадии развития, на которых достигается высокое обеззараживание без снижения жизнеспособности грены: последний день зимовки, 1, 2, 3 дни весеннего периода развития при температурах 42 и 46°. Менее удовлетворительные результаты на этих стадиях дали прогревы при температуре 44° (табл. 2). В качестве примера наиболее эффективных прогревов приведены кривые на рис. 1.

В большей части опытов, проведенных при температуре 42°, в особенности на грене в возрасте 2,5 суток (рис. 1 и табл. 2), не был достигнут

порог физиологического повреждения грены, даже при длительностях прогрева 10 час. Очевидно, для получения термического обеззараживания допустимы и более длительные прогревы, чем те, которые приведены нами в табл. 2 и на рис. 1. Для других температур мы также имеем основание

Таблица 2

Примеры наиболее эффективных воздействий в разные периоды развития

Период развития	Возраст, суток	Температура, °C	Экспозиция, час	Обеззараженность, %	Выход, %
Период летнего развития	1	42	5—6<	85—100	98
		44	5—6	87—100	105—98
		46	<1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> —3	92	94—85
		42	<3—9<	92—93	94—85
	1,5	44	2—5	88—90	115—80
		46	<1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> —3	92—95	93—80
		42	Нет	—	—
		44	данных	90	104—100
	2	46	10—14	92—98	96—80
		42	<3—6	80—90	96—90
		44	7—10<	80—90	105—80
		46	<7—15	90—95	99—80
	2,5	42	<2—6	—	—
		44	Нет	—	—
		46	данных	90—94	100—80
		42	8—18	98	97—80
Зимовка	Конце зимовки	46	<2—7	80—95	91—80
		44	6—34	80	86—80
		46	11—12	80—90	100—80
		42	3—7	92—98	90—80
Период весеннего развития	1	44	<6—36	68	80
		46	10	90—95	90—80
		42	7—8	80—90	99—85
		44	6—36	80	80
	2	46	14	90	88—80
		42	5—7	88	96—80
		44	<19—28	73	85
		46	14	87—88	80
	3	42	5	—	—
		44	данных	90—94	100—80

44 и 46° во всех периодах развития приводит к снижению заражения по сравнению с контролем. В разные периоды эмбриогенеза соотношение терморезистентности яиц и паразита не одинаково. При соответствующих длительностях прогрева — в возрасте 1,5—3,5 суток после откладки при температуре развития 23°, в конце зимовки и в первые три дня весеннего развития — можно достичь снижения заражения на 90—95% без снижения жизнеспособности грены. Предельное снижение заражения в эти периоды в случае применения тепловой воздушной подготовки достигается температурными дозами, далекими от порога физиологического повреждения грены.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
6 V 1958.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Л. Астауров, Усп. совр. биол., 42, № 1 (4), 62 (1956). <sup>2</sup> Б. Л. Астауров, Т. Т. Ованесян, В. И. Лобжанидзе, Докл. ВАСХНИЛ, № 3, 44 (1952). <sup>3</sup> Т. А. Беднякова, В. Н. Верейская, ДАН, 119, № 2 (1958). <sup>4</sup> Т. Т. Ованесян, В. И. Лобжанидзе, Тр. Инст. морфол. животн. АН СССР им. А. Н. Северцова, 21 (1958). <sup>5</sup> H. W. Allen, Ann. Entomol. Soc. Am., 47, 407 (1954). <sup>6</sup> H. W. Allen, C. H. Brunson, Science, 105, 394 (1947).



В. А. ЕВСЕЕВ

## К ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ МЕХАНИЗМОВ РАЗВИТИЯ СТОЛБНЯЧНОЙ ИНТОКСИКАЦИИ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 22 V 1958)

Исследованиями как зарубежных, так и отечественных авторов, и в первую очередь работами акад. А. Д. Сперанского и его сотр. (<sup>10</sup>, <sup>2-6</sup>), в значительной мере раскрыты нервные механизмы, определяющие течение столбнячной интоксикации. Вместе с тем, до настоящего времени остается еще недостаточно выясненной роль высших отделов нервной системы, в частности коры головного мозга, в развитии заболевания столбняком.

Известно всего лишь несколько работ, специально посвященных этому вопросу. Так, исследованиями Г. Н. Крыжановского (<sup>4</sup>) и В. Т. Садовской (<sup>7-9</sup>) установлено, что частичная декорткация животных (кролики и крысы) приводит к более тяжелому течению столбнячной интоксикации. В. Фроловым (<sup>11</sup>), а также М. А. Фроловой (<sup>12</sup>) было отмечено, что нарушение высшей нервной деятельности животных, вызванное перенапряжением корковых процессов, значительно утяжеляет заболевание столбняком. В работе Е. А. Громовой (<sup>2</sup>) показано, что в периоде местного столбняка у кроликов отмечается снижение электрической активности в полушарии головного мозга, соответствующем пораженной конечности, свидетельствующее о развитии в этих участках коры головного мозга тормозного процесса. Иррадиация торможения на всю кору, по данным этого автора, обычно бывает связана с иррадиацией столбняка. В ряде работ отмечено, что под воздействием глубокого наркоза может наблюдаться замедление развития и временное исчезновение симптомов столбняка, объясняемое, по-видимому, торможением высших подкорковых двигательных центров. Однако, как показали опыты Д. Ф. Плецитого (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>), длительное торможение коры головного мозга, вызванное хлоралгидратом, приводит в конечном счете к более тяжелому течению столбняка. Можно полагать, таким образом, что преобладание тормозного процесса в коре головного мозга является фактором, облегчающим развитие заболевания столбняком. К такому же выводу приводят и некоторые клинические наблюдения. Так, О. М. Вер (<sup>1</sup>) отмечает, что местные явления столбняка у людей резко усиливаются в самом начальном периоде развития наркоза и во время выхода из него. В ряде случаев при этом наблюдается даже временный переход местного столбняка в общий. Применением же средств, возбуждающих корковую деятельность, например фенамина, удается, наоборот, затормозить развитие столбняка, повысить сопротивляемость организма к действию столбнячного токсина (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>).

Представлялось весьма интересным исследовать этот вопрос с помощью более адекватных физиологических методик, в частности провести экспериментальный анализ влияния столбнячной интоксикации на высшую нервную деятельность и чувствительность к столбняку животных различных типов высшей нервной деятельности. Это и явилось задачей настоящего исследования.



Работа была проведена на 35 белых крысах, у которых предварительно вырабатывалась система положительных и отрицательных условных рефлексов по двигательнo-пищевой методике Л. И. Котляревского. Для выявления основных свойств нервных процессов применялись специальные пробы, принятые в физиологии высшей нервной деятельности. В результате было установлено, что из 35 животных 12 в отношении нервной системы принадлежат к сильному уравновешенному типу, 11 — к сильному возбудимому и 12 — к слабому. Следует отметить, что в группы животных сильного и слабого типов были включены крысы промежуточной типологической структуры (слабые и сильные вариации этих типов).

Всем животным была привита  $\frac{1}{3}$  DLM столбнячного токсина (абсолютное количество вводимого крысам токсина несколько варьировалось в зависимости от их веса). Токсин вводился подкожно в область левой задней лапы в объеме 0,5 мл.

Наблюдения за животными включали в себя изучение изменений высшей нервной деятельности в процессе развития интоксикации и в фазе реконвалесценции (проводилось на 20 крысах), учет развития клинических проявлений болезни, регистрацию динамики веса.

В течение 1 и 2 суток после введения токсина условные рефлексы у крыс исследовались многократно: до инъекции токсина, через 15 мин. 2 часа, 6 и 8 час., 24 и 34 часа; на следующий день, в период появления первых видимых симптомов заболевания, животные брались в опыт 4 раза.

Проведенные на 6 крысах контрольные исследования (животным вместо токсина вводился физиологический раствор) показали, что самый актуален и парентерального введения животным 0,5 мл жидкости вызывает выпадение условных рефлексов. Однако у 4 крыс этой группы уже через 24 часа наступила полная нормализация высшей нервной деятельности, у остальных 2 крыс восстановление условных рефлексов наступило на 4—5 день.

У подопытных крыс в первые же часы после введения токсина также наблюдалось глубокое нарушение условнорефлекторной деятельности вплоть до полного выпадения условных рефлексов. Однако в момент появления первых симптомов местного столбняка, выражавшихся в некотором отставании левой задней лапы при передвижении животного, у всех крыс отмечалось восстановление условных рефлексов. При этом, если у крыс со слабым типом высшей нервной деятельности нормализация рефлексов носила кратковременный характер, то у представителей сильных типов (главным образом сильного уравновешенного), а также промежуточного (сильная вариация слабого типа) совершенно нормальная картина условнорефлекторной деятельности отмечалась более продолжительный срок — вплоть до развития отчетливо выраженных симптомов местного столбняка. У этих крыс рефлексы вновь выпали (и на этот раз надолго) в период последующего развития патологического процесса.

Спустя 2 недели после введения токсина работа по систематическому наблюдению условных рефлексов у крыс возобновилась. В это время у всех животных еще были отчетливо выражены явления местного столбняка, но крысы уже могли сравнительно легко перемещаться в камере на трех конечностях.

В этот срок тенденция к восстановлению высшей нервной деятельности была отмечена у всех подопытных крыс, однако полная нормализация условных рефлексов наблюдалась только у крыс сильного уравновешенного типа и у части животных — представителей возбудимого типа и сильной вариации слабого типа.

Проведенные пробы («сшибка» тормозного и раздражительного процессов, угашение и восстановление положительного условного рефлекса; удлинение дифференцировки) показали, что у животных сильного уравновешенного типа уже в этот период заболевания картина корковых про-



цессов была совершенно аналогичной той, которая регистрировалась до опыта. У большинства же крыс других типов вообще не удалось наблюдать стабилизации условнорефлекторной деятельности в течение 2 мес. (животные преимущественно слабого типа), или же отмечалось (на основании проведенных проб) резкое ослабление силы раздражительного процесса, что наиболее ярко проявлялось у крыс возбудимого типа, которые по своему отношению к пробам не отличались от представителей слабого типа. Подобным же образом вели себя крысы, относящиеся к промежуточной вариации сильного уравновешенного типа (отличавшиеся либо некоторым преобладанием процесса возбуждения, либо сравнительной слабостью его).

Четкие закономерности выявились и при анализе особенностей клинической картины и течения столбнячной интоксикации у крыс. Тяжелый столбняк с вовлечением в патологический процесс мышц туловища, с резким искривлением оси тела и значительным нарушением общей локомоции наблюдался в группе крыс слабого типа у 9 животных из 12, среди крыс сильного возбудимого типа — у 5 из 12 и среди крыс сильного уравновешенного типа — у 6 из 12. Соответственно погибло от столбняка в группе животных слабого типа 5 крыс, сильного уравновешенного 3 и возбудимого 3 крысы. Следует отметить, что из 7 выживших крыс слабого типа 4 животных относились к сильной вариации этого типа.

Восстановление подвижности пораженной конечности происходило значительно быстрее у крыс сильного уравновешенного типа. Так, к 44 дню после введения токсина у всех крыс сильного уравновешенного типа наблюдалось полное восстановление функции конечности (крыса свободно передвигается, поднимается на задние лапы, полностью поджимая конечности, чешется ею). У крыс возбудимого типа имелось значительное восстановление двигательной функции пораженной лапы (животные свободно передвигаются, частично опираясь на пораженную лапу, поджимают ее под себя, но чесаться этой лапой не могут). У крыс слабого типа к этому моменту все еще имелась выраженная экстензия пораженной конечности, которая участия в акте передвижения не принимала.

Что касается изменения веса у крыс в процессе развития столбнячной интоксикации, то его динамика характеризовалась следующими цифрами. Наибольшее падение веса наблюдалось у крыс слабого типа (среднее максимальное падение веса 58,5 г, средний коэффициент падения веса 15%), в два раза меньшим было падение веса у крыс сильного уравновешенного типа (28 г и 7%), крысы возбудимого типа занимали в этом отношении промежуточное место. Восстановление веса у крыс сильного уравновешенного типа протекало также значительно быстрее, чем у животных других типов. Так, к 22 дню наблюдения полное восстановление веса отмечалось у 5 крыс сильного уравновешенного типа, в то время как среди представителей других типов ни у одного животного вес еще не достиг исходного. Наиболее медленно вес восстанавливался у крыс слабого типа.

Оценивая полученные данные следует прежде всего отметить своеобразие, известную специфичность в реакции клеток коры головного мозга на действие столбнячного токсина. Эти реакции характеризуются рядом особенностей, которые не были отмечены при изучении влияния на корковую динамику других бактериальных токсинов. К ним, прежде всего, относятся временное восстановление условных рефлексов у животных в периоде формирования местных проявлений интоксикации и необычно быстрая нормализация высшей нервной деятельности у крыс сильного уравновешенного типа нервной системы. Восстановление условных рефлексов в фазе местного столбняка следует, по-видимому, объяснять не только местным (в мионевральных синапсах и мотонейронах спинного мозга), но и общим повышением возбудимости нервной системы, что и приводит к растормаживанию клеток коры. Можно полагать, что подобный же механизм, в конечном счете, определяет и быстрое — задолго до ликвидации клинических проявлений интоксикации — окончательное возвращение к



нормальному состоянию условнорефлекторной деятельности у крыс сильного уравновешенного типа (по самой своей нервной организации наиболее устойчивых к развитию запредельного, парабактериального торможения в корковых клетках).

Приведенные материалы показывают, насколько велика роль в развитии столбнячной интоксикации и в резистентности к столбняку особенностей основных нервных процессов в коре головного мозга и их взаимоотношений. Уравновешенность нервных процессов при достаточной их силе обеспечивает наиболее быстрое и энергичное развертывание компенсаторных реакций организма и соответственно более легкое течение интоксикации. Следовательно, совершенно очевидно, что оптимальными условиями для осуществления корой головного мозга защитной функции, по крайней мере при столбняке, является бодрое, деятельное состояние ее клеток. Наоборот, глубокое и длительное торможение коры препятствует проявлению ее защитно-компенсаторной способности и в случае столбняка способствует развитию интоксикации. Об этом свидетельствует большая резистентность к столбнячному токсину у более раннее восстановление нарушенных функций среди животных, у которых первичная нормализация условных рефлексов (в фазе местного столбняка) была наиболее продолжительной и окончательное восстановление нормальной корковой динамики наступало раньше всего.

Институт нормальной и патологической физиологии  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
24 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Вегер, Врач. дело, 1—2 (1945). <sup>2</sup> Е. А. Громов, в кн. Проблема реактивности в патологии, М., 1955. <sup>3</sup> С. И. Еникеева, В. Д. Розанова, в кн. Проблема реактивности в патологии, М., 1955. <sup>4</sup> Г. Н. Крыжановский, Опыт эксперим. анализа механизмов заболевания столбняком, Кандидатская диссертация, 1952. <sup>5</sup> Д. Ф. Плечитый, Заражение и заболевание в инфекц. процессе, Докторская диссертация, М., 1953. <sup>6</sup> Д. Ф. Плечитый, в кн. Пробл. реакт. в патологии, М., 1954. <sup>7</sup> В. Т. Садовская, Тез. докл. республ. конфер. мол. научн. работн. Мед. секция, Минск, 1955. <sup>8</sup> В. Т. Садовская, Тез. юбил. научн. сесс., 30 лет Белорусск. научн.-исслед. инст. эпид., микробиол. и гигиены, 1955. <sup>9</sup> В. Т. Садовская, Тез. докл. научн.-практ. конфер. Белорусск. инст. эпидемиол., микробиол. и гигиены, 1956. <sup>10</sup> А. Д. Сперанский, Избр. тр., М., 1956. <sup>11</sup> В. Фролов, Тез. докл. 16 итог. сесс. научн.-студ. общ., 1 Моск. мед. инст., посвящ. памяти И. М. Сеченова, М., 1955. <sup>12</sup> М. А. Фролова, Юбил. научн. сессия, посвящ. 200-летию 1 Моск. мед. инст. Теорет. секция, М., 1955.